

4.

Untersuchungen
über das
B e r y l l i u m.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

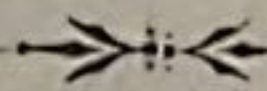
der

K. B. Ludwig-Maximilians-Universität in München

von

Hermann Moraht

aus Hamburg.



München.

K. HOF- U. UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON DR. C. WOLF & SOHN.

1890.

5

Untersuchungen
über das
B e r y l l i u m.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

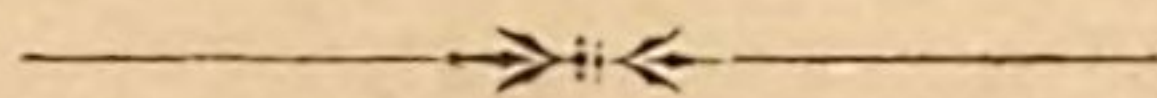
der

K. B. Ludwig-Maximilians-Universität in München

von

Hermann Moraht

aus Hamburg.



München.

K. Hof- u. Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

1890.

Meiner teuren Mutter

in treuer Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet Herrn Professor Dr. Gerhard Krüss, auf dessen Anregung und unter dessen freundlicher Leitung vorliegende Arbeit entstand, für seinen mir so reichlich erteilten Rat und wertvollen Beistand meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Gleichzeitig erfülle ich die angenehme Pflicht, den Herren Professor Dr. Adolf von Baeyer und Professor Dr. Hans von Pechmann für das meinen Studien stets entgegengebrachte Interesse aufs beste zu danken.

Inhalts-Verzeichnis.

	Seite
Untersuchungen über das Beryllium	1
Einleitung	1
I. Aufschliessung des Berylliumminerals und Darstellung reiner Beryllerde	8
II. Verhalten der Beryllerde als schwache Säure und gegen schwache Säuren	15
1. Beryllerde als schwache Säure	15
2. Beryllerde und schwefliche Säure	18
3. Beryllerde und Borsäure	23
III. Darstellung metallischen Berylliums	30
1. durch Reduktion von Beryllerde mit Magnesium	31
2. durch Reduktion von Fluorberylliumkalium mit Natrium	32
IV. Ueber das Atomgewicht des Berylliums	38
1. Einleitung	38
2. Darstellung von Beryllerde aus Gadolinit	41
3. Neue Methode der Darstellung ganz reiner Beryllerde	43
4. Darstellung von reinem Berylliumsulfat	48
5. Aequivalent-Bestimmungen des Berylliums	51

ANHANG.

I. Darstellung vollständig bromfreier Bromwasserstoffsäure . .	62
II. Zur spectrocolumetrischen Eisen-, bzw. Rhodan-Bestimmung	65
1. Kaliumsalze:	
Fe (CNS) ₃ . 9 KCNS + 4 H ₂ O	79
Fe (CNS) ₃ . 3 KCNS	79
2. Ammoniumsalze:	
Fe (CNS) ₃ . 9 NH ₄ CNS + 4 H ₂ O	79
Fe (CNS) ₃ . 3 NH ₄ CNS	80
3. Natriumsalz: Fe (CNS) ₃ . 9 Na CNS + 4 H ₂ O	80
4. Lithiumsalz: Fe (CNS) ₃ . 9 Li CNS + 4 H ² O	81

Schon Mendelejew wies bei Aufstellung des periodischen Systems auf die Sonderstellung der Elemente mit kleinen Atomgewichten hin und belegte diese Grundstoffe, obwohl er die Ausnahmestellung derselben in verschiedenster Richtung charakterisierte, mit der Bezeichnung »typische Elemente«. Wie wenig glücklich dieser Name gewählt war, ist bekannt; denn die Elemente mit niederem Atomgewicht repräsentieren keineswegs den Typus der Gruppen, an deren Spitze sie stehen. Im Gegenteil, sie unterscheiden sich in einer Reihe von Eigenschaften beträchtlich von den übrigen Gliedern ihrer Gruppen, denn sie zeigen die ausgesprochene Neigung, sich in ihrem Verhalten den Eigenschaften der Elemente je der nächstfolgenden Gruppe anzuschliessen.

Diese Tendenz tritt besonders deutlich bei den typischen Elementen der ersten, zweiten und dritten Gruppe des natürlichen Systems zu Tage. Das Lithium, das an der Spitze der Gruppe der Alkalien steht, zeigt in einer Reihe von Verbindungen die Eigenschaften der analogen Verbindungen des Magnesiums, beziehungsweise der alkalischen Erden, während die entsprechenden Alkalisalze ein hiervon abweichendes Verhalten besitzen. So sind viele Salze des Kaliums und Natriums wohl hygroskopisch, doch an der

Luft nicht zerfliesslich, wie das Chlorid, Bromid, Jodid und das Nitrat; die entsprechenden Calciumsalze zerfliessen an der Luft, desgleichen jene des Lithiums. Das umgekehrte Verhalten zeigen die Hydroxyde und neutralen Karbonate: Kaliumhydroxyd zerfliesst an der Luft, ebenso das sekundäre Karbonat; Calcium-Hydroxyd sowie — Karbonat sind dagegen luftbeständig, ebenso das Hydroxyd und Karbonat des Lithiums. Viele Salze der Alkalien sind in absolutem Alkohol unlöslich, wie die Chloride, die Nitrate, die Hyperchlorate; die gleichen Salze des Magnesiums und Calciums lösen sich, gleich den entsprechenden Lithiumsalzen, leicht in absolutem Alkohol. Ferner ist eine Anzahl von Alkaliverbindungen, wie die Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure, der Bromsäure, schwer im Wasser löslich, während die gleichen Lithiumverbindungen, ebenso wie die entsprechenden Magnesium- und Calciumsalze, sich leicht in Wasser lösen. Ein analoges, jedoch umgekehrtes Verhalten zeigen die Phosphate, die neutralen Karbonate, sowie die Fluoride. Was ferner speziell die Karbonate anbetrifft, so lösen sich die neutralen Salze der Alkalien leichter in Wasser, als die sauren; das Umgekehrte ist beim Lithium, wie beim Calcium und Magnesium der Fall. Auch in der organischen Chemie stösst man auf Reaktionen, welche die Analogie der Lithiumverbindungen mit den entsprechenden Verbindungen der alkalischen Erden, und nicht der Alkalien, darthun; dahin gehört die Bildung von Diglycolsäure durch Kochen von Monochloressigsäure mit Lithiumhydroxyd, welche Reaktion die Alkalien nicht liefern, die aber den Erdalkalien ebenfalls zukommt.

Gleich zahlreich sind die Beispiele dafür, dass das typische Element der zweiten Gruppe, das Beryllium, in seinen Verbindungen grosse Analogie mit Gliedern der dritten Gruppe zeigt, in vielen seinen Eigenschaften dagegen ab-

weicht von den Repräsentanten der eigenen Gruppe. Schon das metallische Beryllium selbst lässt diese Tendenz erkennen, denn es wird wie metallisches Aluminium von Salpetersäure kaum angegriffen, während Magnesiummetall sich leicht in dieser Säure löst. Stark geglühte Magnesia wird leicht von Säuren gelöst, Beryllerde jedoch ist, ebenso wie Thonerde, nach heftigem Glühen in Säuren sehr schwer löslich. Während Magnesiumhydroxyd sich in Aetzkali kaum löst, wird Berylliumhydroxyd gleich der Thonerde leicht von Kalilauge in Lösung gebracht. Ein sehr schwer flüchtiges Salz ist das Magnesiumchlorid, während Chlorberyllium gleich dem Aluminiumchlorid leicht flüchtig ist. Noch zahlreiche Beispiele für die Neigung des Berylliums, die Eigenschaften der Glieder der Aluminiumgruppe zu teilen, liessen sich anführen. Erinnert sei nur noch an die Isomorphie des krystallisierten Berylliumoxydes mit der krystallisierten Thonerde ¹⁾, sowie an die analoge Zusammensetzung der Platonitrite ²⁾ und Platojodonitrite ³⁾ des Berylliums mit denjenigen des Aluminiums.

Ebenso ausgeprägt ist die Tendenz des Bors, die Eigenschaften des Siliciums nachzuahmen, während es sich in seinem Verhalten wesentlich von den Gliedern seiner Gruppe unterscheidet. Das metallische Bor, das amorphe wie das krystallisierte Metall, gleicht in Aussehen und Eigenschaften durchaus den entsprechenden Modifikationen des Siliciums. Borwasserstoff bildet ein an der Luft selbstentzündliches Gas, wie Siliciumwasserstoff; Borchlorid, -bromid und -fluorid sind Verbindungen, die den entsprechenden Siliciumver-

1) Ebelmen. Ann. d. Chem. u. Pharm. 80, p. 211.

2) Nilson: Nova Acta Reg. Soc. scient. Upsal. Ad celebranda sollemnia quadringenaria Univers. Upsal. 1877.

3) Nilson: Berl. Ber. XI, Heft 6.

bindungen in ihrem Verhalten aufs genaueste gleichen; dasselbe gilt für die Verbindung des Bors mit Stickstoff. Eine gemeinsame Eigenschaft des Bors und des Siliciums ist ferner die Fähigkeit, Metallfluorwasserstoffsäuren zu bilden, welche in freiem Zustande und in ihren Salzen sich völlig gleichen. Schliesslich ist die Borsäure sehr geneigt, komplizierte Salze komplexer Säuren zu bilden, und in der Schmelzhitze Gläser zu geben, Eigenschaften, durch welche die Kieselsäure ganz in demselben Masse ausgezeichnet ist.

Die typischen Elemente der drei ersten Gruppen zeigen also in ausgeprägtester Weise die Neigung, sich mit einer beträchtlichen Reihe von Eigenschaften und Eigenschaften ihrer Verbindungen an Elemente stets der nächstfolgenden Gruppe eng anzuschliessen. Während das Beryllium in dieser Hinsicht vielfach dem dreiwertigen Aluminium gleicht, lassen sich auch für die Zweiwertigkeit dieses Elementes zahlreiche Gründe anführen und sind auch angeführt worden. So hielten der Entdecker des Berylliums Vauquelin, und nach ihm Awdejew¹⁾, Debray²⁾, Scheffer³⁾, Klatzo⁴⁾, Marignac⁵⁾ und Atterberg⁶⁾ das Beryllium für ein zweiwertiges Metall, während gleich namhafte Forscher, wie vor allem Berzelius⁷⁾, und nach ihm Schaffgotsch⁸⁾,

1) Pogg. Ann. 56, 101.

2) Ann. Chim. Phys. [3] 44, 5,

3) Ann. d. Chem. u. Pharm. 109, 144.

4) Ueber die Constitution der Beryllerde. Inaug. Diss. Dorpat 1868.

5) Arch. Sc. phys. nat) [2] 46, 193. Ann. chim. phys. [4] 30, 45. J. B. 1873, 259.

6) Ss. Vet. Ak. Handl. 1873, 12 Nr. 5; J. B. 1873, 257. — Oefvers Sv. Vet. Ak. Förh. 1875, Nr. 7; Bull. soc. chim, [2] 24, 358.

7) Schweiggers Journ. f. Chem u. Pharm. 15, 296.

8) Pogg. Ann. 50, 183.

H. Rose¹⁾, Ebelmen²⁾, Weeren³⁾, Hofmeister⁴⁾ und anfangs Nilson und Petterson⁵⁾ an der Trivalenz dieses Elementes festhielten. Das erste wirklich beweisende Argument zur Entscheidung der streitigen Frage brachten die mit grösster Sorgfalt ausgeführten Untersuchungen der specifischen Wärme des metallischen Berylliums von Nilson und Petterson⁶⁾; sie fanden als Mittel von vier Versuchen die specifische Wärme 0,4084, woraus sich als Atomwärme für ein zweiwertiges Beryllium 3,75, für ein dreiwertiges Beryllium 5,64 ergibt. Diese Werte sprechen nach dem Dulong-Petit'schen Gesetze für die Trivalenz des Berylliums. Gleichzeitig ausgeführte Bestimmungen der specifischen Wärme dieses Metalls von Reynolds⁷⁾, welche eine weit höhere Atomwärme des Berylliums ergaben, können keinen Anspruch auf Genauigkeit machen, da das angewandte Metall stark verunreinigt war.

Doch war trotz der Ergebnisse jener Untersuchung von Nilson und Petterson die streitige Frage noch nicht entschieden, denn Lothar Meyer⁸⁾ wie auch B. Brauner⁹⁾ wiesen darauf hin, dass alle Elemente mit niederem Atomgewicht kleine Atomwärmen besitzen, und machten mit Recht geltend, dass demgemäss auch dem Beryllium eine beträchtlich kleinere Atomwärme als 6,4 zukommen müsse. Die Entscheidung dieser Frage nach der Wertigkeit des Berylliums

1) Pogg. Ann. 74, 429.

2) Ann. Chem. Pharm. 80, 211.

3) Pogg. Ann. 92, 91.

4) Journ. f. prakt. Chem. 76, 3.

5) Journ. f. prakt. Chem. [3] 33, 1 u. a. O.

6) Wied. Ann. d. Phys. u. Chem. Neue Folge: 4, 554 (1878) u. a. O.

7) Phil. Mag. [5] III, 38.

8) Berl. Ber. 13, 1780 (1880).

9) Berl. Ber. 11, 872 (1878).

war theoretisch von höchstem Interesse, denn bekanntlich konnte wohl einem zweiwertigen Metall mit dem Atomgewicht 9,1, nicht aber einem dreiwertigen Beryllium mit dem Atomgewicht 13,65 im periodischen System ein Platz angewiesen werden. Endgültige Aufklärung brachten die vortreffliche Arbeit von Nilson und Petterson¹⁾ über die Dampfdichte des Chlorberylliums, sowie Dampfdichtebestimmungen des Beryllium-Chlorides und -Bromides von Humpidge²⁾, welche Arbeiten den langen Streit zu Gunsten der Bivalenz des Berylliums, und somit auch zu Gunsten des periodischen Systems entschieden.

Nachdem das Beryllium im natürlichen System somit in die zweite Gruppe als typisches Element eingeordnet war, sind keine umfassenden Untersuchungen über dieses Element und seine Verbindungen mehr ausgeführt worden; und doch ist wohl gerade das Beryllium als das am wenigsten bekannte und am mangelhaftesten studierte Glied in der Reihe der typischen Elemente zu betrachten. Eine möglichst genaue Kenntnis gerade der typischen Elemente und ihrer Verbindungen ist aber unbedingt erforderlich, um die Ausnahmestellung dieser Grundstoffe im System der Elemente vollkommen richtig beurteilen zu können. Deshalb erschien es wünschenswert, vor allem das Verhalten des Berylliums und seiner Verbindungen einem abermaligen genauen Studium zu unterwerfen. Die Resultate dieser Untersuchung, welche ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. G. Krüss unternahm, sind in folgende Abschnitte zusammengefasst:

1. Aufschliessung von Berylliummineralien und Darstellung reiner Beryllerde.

1) Berl. Ber. 17, 987 (1884).

2) Proc. Roy. Soc. of Lond. 39, 1—19.

2. Verhalten des Berylliumoxydes als schwache Säure und gegen schwache Säuren.

3. Neue Methode zur Darstellung von metallischem Beryllium.

4. Ueber das Aequivalent des Berylliums.

In einem Anhang sind dieser Arbeit die Ergebnisse einiger Untersuchungen beigelegt, welche im Anschluss an Versuche, reines Berylliumbromid darzustellen, ausgeführt wurden, und zwar:

1. Darstellung absolut bromfreier Bromwasserstoffsäure.

2. Zur spektrokolorimetrischen Eisen-, beziehungsweise Rhodanbestimmung.

3. Darstellung von Eisendoppelrhodaniden.

I. Aufschliessung des Berylliumminerals und Darstellung reiner Beryllerde.

Zur Gewinnung der Beryllerde aus den in der Natur vorkommenden beryllhaltigen Silikaten dienten bisher hauptsächlich drei Wege: Das Mineralpulver wurde mit Kaliumkarbonat, mit Aetzkali, ferner mit Marmor, Kalk, Bleiglätte oder Braunstein zusammen geschmolzen, und die erhaltene Schmelze mit Schwefelsäure, respektive Salpetersäure zer-
setzt. Oder man behandelte das gepulverte Mineral mit Flusssäure oder Fluorsalzen in der Hitze. Debray¹⁾ endlich erhitzte das Gemenge des Mineralpulvers mit Kohle in einer Atmosphäre von trockenem Chlorgas zum Rotglühen. Diese Methoden liefern zum Teil nur sehr geringe Ausbeute an Beryllerde, auch sind dieselben nicht ganz einfach und schnell ausführbar. Deshalb wurde ein bequemerer und besserer Weg zur Aufschliessung von Berylliummineralien gesucht.

Das in vorliegender Arbeit verwendete Material wurde gewonnen aus dem Mineral Leukophan, für das Ram-
melsberg die Zusammensetzung $\text{Na}_2 (\text{Be Ca})_3 (\text{Ca Fl})_2 (\text{Si O}_3)_5$ annimmt. Dasselbe stammte aus Arendal in Norwegen und wurde mir in freundlichster Weise von Herrn Professor Dr. G. Krüss, welcher dieses Mineral von Herrn Professor L. F. Nilson in Stockholm erhalten hatte, zu vorliegender Untersuchung überlassen. In den schön hellgrün gefärbten Krystallaggregaten dieses Leukophans fanden sich in zahl-

1) Ann. Chim. Phys. [3] 44, 5.

reicher Menge kleine Krystalle von schwarzem Aegirin eingesprengt. Zunächst wurden 950 Gramm Leukophan im Messingmörser zerstossen und dann im Stahlmörser zu einem groben Pulver zerrieben; aus letzterem wurden die beigemenigten Aegirinkrystalle möglichst vollständig auf mechanischem Wege ausgesucht und entfernt. Schliesslich wurde das grobkörnige Leukophanpulver in kleinen Portionen in einem Achatmörser zerkleinert, bis beim Reiben mit dem Pistill ein Knirschen der Masse nicht mehr wahrnehmbar war. So wurden im ganzen 900 Gramm Leukophan erhalten, die aus einem feinen mehlartigen, fast weiss gefärbten Pulver bestanden.

Nachdem in dieser Weise das berylliumhaltige Ausgangsmaterial in eine zur Aufschliessung geeignete Form übergeführt war, wurde das Pulver in einer geräumigen Platinschale mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt¹⁾ und darauf mit konzentrierter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt, wobei das im Mineral enthaltene Fluor entwich. Der Inhalt der Schale, welcher an Volum beträchtlich zugenommen hatte, wurde zunächst auf dem Wasserbade, dann über einem Vierbrenner unter beständigem Umrühren erhitzt, bis der grösste Teil der überschüssigen Schwefelsäure verjagt war. Es darf das Erhitzen nicht zu lange fortgesetzt werden, denn das gebildete Berylliumsulfat geht bei stärkerem Erhitzen unter Verlust von Schwefeltrioxyd wiederum in unlösliche Beryllerde über. Nach dem Erkalten wurde der Rückstand mittels eines Achatpistills zerrieben, abermals mit Wasser angerührt und von neuem der gleichen Behandlungsweise mit konzentrierter Schwefelsäure unterworfen. Hierauf wurde der Schaleninhalt mehrmals mit Wasser ausgekocht,

1) Dieses ist notwendig, da durch konzentrierte Schwefelsäure allein das feine Mineralpulver nicht benutzt wird.

wobei die ausgeschiedene Kieselsäure und der grösste Teil des gebildeten schwefelsauren Calciums ungelöst zurückblieben. Die durch überschüssige Schwefelsäure noch saure wässerige Lösung zeigte eine hellgelbe Farbe und enthielt, wie eine Analyse ergab, ausser fast allem Beryllium, welches im Mineral vorhanden gewesen, noch etwas Kupfer¹⁾ und Zink¹⁾, ferner Aluminium, Eisen und Calcium, und natürlich Natrium, während Magnesium nicht gefunden wurde. Ausserdem aber ergab die Analyse nicht unbeträchtliche Mengen von Mangan, welche vielleicht aus den dem Leukophan in geringer Menge beigemischt gebliebenen Aegirinkrystallen herrührten, obwohl dieselben durch Schwefelsäure scheinbar unangegriffen blieben.

Zur Trennung des Berylliums von allen fremden Beimengungen wurden verschiedene der angegebenen Reinigungsmethoden für Beryllerde in Anwendung gebracht. Aus der vom unlöslichen Rückstand abfiltrierten wässerigen Lösung von unreinem schwefelsaurem Beryllium wurde zunächst das Kupfer durch Schwefelwasserstoff entfernt; das Filtrat wurde, nach Vertreiben des absorbierten Schwefelwasserstoffs durch Kochen, in eine konzentrierte Lösung von überschüssigem kohlensaurem Ammon eingeträufelt, in welcher der anfangs entstehende voluminöse Niederschlag sich grösstenteils wieder löste. Nun wurde Ammoniak im Ueberschuss hinzugefügt, unter häufigem Umschütteln zehn Tage lang stehen gelassen und von dem ungelöst gebliebenen Aluminium- und Eisen-Hydroxyd abfiltriert; das berylliumhaltige alkalische Filtrat zeigte eine lichtgelbe Färbung. Dasselbe wurde durch anhaltendes Kochen in Platinschalen bis zum völligen Aufhören der hierbei auftretenden Kohlensäureentwicklung zer-

1) Dasselbe stammte aus dem zum Zerkleinern des Minerals benutzten Messingmörser.

setzt, der dadurch ausgeschiedene Niederschlag von basischen Karbonaten ward abfiltriert, gewaschen und geglüht. Derselbe besass eine gelbliche Farbe, enthielt neben Beryllerde noch etwas Eisenoxyd und Thonerde, und wog nach dem Glühen 66 Gramm.

Zur vollständigen Trennung des Berylliums von Aluminium und Eisen wurde zunächst genau nach der von Weeren¹⁾ so sehr empfohlenen, von Joy²⁾ und Klatzo³⁾ bestätigten Methode verfahren: Der Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, mit einem grossen Ueberschuss einer konzentrierten Lösung von Salmiak, welcher nach Stas gereinigt worden war, versetzt und dann erst mit Ammoniak gefällt. Hierauf wurde Flüssigkeit und Niederschlag in Platinschalen unter Ersatz des verdampfenden Wassers anhaltend gekocht, wobei heftiges Stossen unvermeidlich ist. Es soll dadurch die Beryllerde unter Zersetzung des Salmiaks als Chlorberyllium in Lösung gehen, während Thonerde und Eisenoxyd unverändert zurückbleiben. Doch selbst, nachdem das Kochen 25 Stunden lang fortgesetzt war, hörte die Ammoniakentwicklung noch nicht völlig auf; im ungelöst gebliebenen Rückstand fand sich noch reichlich Beryllerde, während das Filtrat ausser Beryllium sowohl Aluminium wie Eisen enthielt.

Da demnach die Weeren'sche Methode zu keinem guten Resultat geführt hatte, so wurde die soeben erhaltene Lösung durch Schwefelammonium gefällt und der leicht hellgrau gefärbte Niederschlag nach dem Auswaschen nach der von Gmelin⁴⁾ und Schaffgotsch⁴⁾ empfohlenen, von

1) Pogg. Ann. 92, 103.

2) Sill. Journ. of Science [2] 36, 84.

3) Inaug. Diss. Dorpat 1868; Journ. prakt. Chem. 106, 228.

4) Pogg. Ann. 50, 175 und 183.

Weeren¹⁾, Joy²⁾ und Hofmeister³⁾ für ungenau gehaltenen Methode verarbeitet. Derselbe wurde in kalter verdünnter reiner Kalilauge gelöst, vom zurückbleibenden Eisenhydroxyd abfiltriert und das Filtrat eine halbe Stunde lang in Platinschalen gekocht. Der dadurch entstandene Niederschlag, der sich ausserordentlich schlecht filtrieren und auswaschen liess, erwies sich nach dem vollständigen Auswaschen als frei von Thonerde, nicht aber von Eisenoxyd.

Diese Erfahrungen über die ausserordentliche Schwierigkeit einer vollkommenen Trennung der Beryllerde von Eisenoxyd und Thonerde waren gemacht, als die Abhandlung von A. Zimmermann⁴⁾: »Ueber die Trennung der Thonerde und der Beryllerde« erschien. Auch Zimmermann kommt zu dem Ergebnisse, dass die Weeren'sche Methode der Reinigung des Berylliumoxydes durch Kochen der gemischten Erden mit Salmiak zu sehr ungünstigen Resultaten führt, und dass die für Thonerde und Beryllerde allein brauchbare Trennungsmethode vermittels Kalilauge bei Gegenwart von Eisen ebenfalls ungenaue Ergebnisse erzielt. Er empfiehlt, namentlich zur qualitativen Darstellung reiner Beryllerde, als beste Methode die Trennung der gemischten Erden mittels Ammoniumkarbonats. Demnach wurde zu der zuerst angewandten Trennungsweise zurückgegriffen.

Die noch eisenhaltige Beryllerde wurde in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, filtriert und ausgewaschen. Es geschah dies zur Entfernung des gebildeten Salmiaks, dessen Gegenwart nach Weeren⁵⁾ allerdings das Lösen

1) Pogg. Ann. 92, 98.

2) Sill. Journ. of Science [2] 36, 89.

3) Journ. prakt. Chem 76, 1.

4) Inaug. Diss. Berlin 1887.

5) Pogg. Ann. 91, 92.

der Beryllerde in kohlensaurem Ammon erleichtert, nach den oben mitgeteilten Beobachtungen jedoch auch leicht dazu Veranlassung gibt, dass Eisen mit in Lösung geht. Der ausgewaschene Niederschlag von Berylliumhydroxyd wurde nun mit einer zur vollständigen Lösung nicht ausreichenden Menge einer reinen konzentrierten Ammoniumkarbonatlösung, die reichlich mit Ammoniak versetzt war, digeriert. Nach zehn Tagen wurde filtriert und in das Filtrat nach Humpidge's¹⁾ Vorschlag ein starker Dampfstrom so lange eingeleitet, bis die Ausscheidung des basischen Berylliumkarbonats fast beendet war. Da es nicht auf quantitative Ausbeute ankam, wurde nicht bis zur vollständigen Zersetzung des Ammoniumkarbonats ausgekocht, denn die letzten Reste des sich bildenden Niederschlages erwiesen sich stets als unreiner, als die vorher ausgeschiedene Masse. Das Zersetzen des kohlensauren Ammons durch einen eingeleiteten Dampfstrom ist dem Kochen in offenen Platinschalen wegen des sonst unvermeidlich auftretenden Stossens und Spritzens der Flüssigkeit vorzuziehen.²⁾

Nachdem das Lösen des ausgeschiedenen Niederschlages in Salzsäure, das Digerieren der aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak erhaltenen Fällung mit Ammoniumkarbonat und das Auskochen der zuletzt völlig farblosen alkalischen Lösung noch vier Mal wiederholt worden war, hinterblieb ein schneeweisser krystallinischer Niederschlag von basischem Berylliumkarbonat, der sich sehr leicht filtrieren und auswaschen liess. Beim heftigen Glühen verwandelte er sich in ein schneeweisses, sehr leichtes Pulver von Beryllerde;

1) Proc. Roy. Soc. of Lond. 39, 1—19.

2) Es ist zur Erzeugung des Dampfstromes besser, sich nur Glasgefässe, und nicht eines Blechkessels zu bedienen, da sonst leicht das sich bildende basische Berylliumkarbonat durch Zink und Eisen verunreinigt wird.

das Gewicht derselben betrug 46,2 Gramm. Diese Beryll-
erde gab mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure
eine schwach grüngelb gefärbte Lösung von Chlorberyllium,
welche, mit Ammoniak gefällt, ein schneeweisses Oxydhydrat
hinterliess, das nicht den geringsten Stich ins gelbliche
zeigte. Es ist das ein eigentümliches Verhalten der nach
beschriebener Methode, so oft dieselbe auch wiederholt werden
mag, gewonnenen Beryllerde, das meines Wissens von keinem
Autor erwähnt worden ist. Doch verdanke ich Herrn Pro-
fessor Dr. G. Krüss, welcher freundlicher Weise bei den
um die Kenntniss der Berylliumverbindungen so hochverdienten
Herren Joy und Nilson und Petterson Erkundigungen
einzog, die Gewissheit, dass auch die auf die gleiche Art
dargestellte Beryllerde dieser Autoren, welche ebenfalls keine
Eisen- oder Aluminium-Reaktion zeigte, die Eigenschaft be-
sass, sich in konzentrierter Salzsäure mit gelbgrünlicher
Farbe zu lösen; das gleiche Verhalten zeigte auch ein von
Wöhler dargestelltes Präparat von reinem Berylliumoxyd.
Somit wurde die nach dem viermaligen Wiederholen der be-
schriebenen Reinigungsmethode resultierende Beryllerde zu-
nächst für rein gehalten; mit ihr wurden die im Folgenden
beschriebenen Versuche angestellt. Eine noch reinere Beryll-
erde wurde bei den Arbeiten zur Aequivalentbestimmung
des Berylliums erhalten, über deren Darstellung unten ein-
gehend berichtet ist.

II. Verhalten der Beryllerde als schwache Säure und gegen schwache Säuren.

Das periodische Gesetz lehrt, dass innerhalb der einzelnen Gruppen die Basicität der Oxyde der Elemente mit steigendem Atomgewicht der Grundstoffe wächst, der Säurecharakter der Oxyde dem entsprechend abnimmt. Diese Eigenschaft scheinen die typischen Elemente zu teilen, denn ihre Oxyde besitzen einen entschieden weniger basischen Charakter, als die der anderen Glieder ihrer Gruppen. Auch bei der Beryllerde scheint diese Voraussetzung zuzutreffen, doch ist das Verhalten des Berylliums bisher von diesem Gesichtspunkte aus nur wenig untersucht worden, sodass eine Prüfung desselben wünschenswert erschien.

Zunächst war anzunehmen, dass die Beryllerde mit den Alkalien »Beryllate« zu liefern im stande sei, also Verbindungen, in denen das Berylliumoxyd als Säure fungiert. Allerdings ist ein entsprechendes Verhalten des Magnesiums, des dem Beryllium zunächst stehenden Gliedes der gleichen Gruppe, dessen Oxyd ja in Alkalien fast unlöslich ist, nicht bekannt. Wohl aber kennt man Zinkate¹⁾, Verbindungen, in welchen das Oxyd des Zinks den stärksten Alkalien gegenüber als Säure auftritt. Dass das Beryllium die gleiche Fähigkeit besitzt, zeigen folgende Versuche.

Es wurde frisch gefälltes und ausgewaschenes Beryllium-

1) A. M. Comey und C. Loring Jackson, Berl. Ber. 21, 1589 (1888).

hydroxyd in einer durch Einwirkung von Aetzkali kohlen-säurefreien Atmosphäre so lange mit wenig konzentrierter wässeriger, ganz reiner Kalilauge digeriert, bis dieselbe vollkommen mit Berylliumoxydhydrat gesättigt war. Dann wurde über Aetzkali durch ausgeglühten reinen Asbest auf einem Silbertrichter filtriert, und das Filtrat in Nickelschalen über Schwefelsäure, Aetzkali und Natronkalk im Vacuum eingengt. Nach vielen Wochen erst schied sich eine schneeweisse seidenglänzende Masse aus, die auf einem Silbertrichter über Aetzkali von der Mutterlauge getrennt und gesammelt wurde. Das Salz war in Alkohol unlöslich und wurde deshalb damit ausgewaschen. Es lag ein Kaliumberyllat vor, denn die Verbindung war in Wasser löslich, in verdünnter kalter Salzsäure sehr leicht, und enthielt Kalium und Beryllium, jedoch keine Spur von Kieselsäure, da die Substanz niemals mit Glas in Berührung gekommen war. Eine quantitative Analyse dieses Präparates wurde nicht ausgeführt, denn dieser Körper war äusserst hygroscopisch und nicht abwägbar. Ausserdem konnten die auf diesem Wege erhaltenen Beryllate nie frei von Kohlensäure gewonnen werden, denn schon die Kohlensäure der Luft zersetzt das Salz unter Bildung von Kaliumkarbonat, welches durch Auswaschen mit Alkohol nicht zu entfernen war. Gleichzeitig ausgeführte, durchaus analoge Versuche mit Natronlauge führten zu dem gleichen Ergebnisse: es resultierte ein seidenglänzendes, schneeweisses Salz, dessen qualitative Untersuchung dasselbe als Natriumberyllat erwies, dessen genaue quantitative Analyse aber gleichfalls wegen zu grosser Hygroscopicität und starker Zersetzlichkeit durch die Luftkohlensäure unausführbar war.

Ein reineres Kaliumberyllat wurde auf folgendem Wege erhalten: Frisch gefälltes, mit Wasser und zuletzt mit absolutem Alkohol ausgewaschenes Berylliumhydroxyd wurde in

einer kohlensäurefreien Atmosphäre so lange mit einer frisch-bereiteten Lösung von reinem karbonatfreien Aetzkali in absolutem Alkohol digeriert, bis keine Beryllerde mehr in Lösung ging. Nach dem Filtrieren über Aetzkali durch einen Silbertrichter wurde das alkoholische Filtrat über Schwefelsäure, Aetzkali und Natronkalk im Vacuum eingengt. Dabei schieden sich nach längerer Zeit zunächst kleine Krystalle von Kaliumkarbonat neben wenig Beryllerde aus. Sobald aber die Ausscheidung des seidenglänzenden Niederschlages begann, wurde über Aetzkali durch einen Silbertrichter filtriert und das Filtrat in gleicher Weise weiter eingengt. Nachdem eine beträchtliche Menge des Beryllates ausgeschieden war, wurde dasselbe auf einem Silbertrichter gesammelt und mit Alkohol ausgewaschen. Diese Behandlungsweise, durch welche die Gegenwart von Wasser und somit auch diejenige von Kaliumkarbonat in der Lösung möglichst ausgeschlossen war, lieferte ein reineres Präparat. Eine quantitative Analyse des auf diesem Wege gewonnenen schneeweissen Kaliumberyllates konnte wegen der grossen Hygroskopicität dieser Substanz nur in der Weise ausgeführt werden, dass beliebige Mengen des Salzes in sehr verdünnter Salzsäure gelöst, und in dieser Lösung durch Analyse das Verhältnis von Kalium zu Beryllium festgestellt wurde. Die Analysen wiesen auf die Formel $\text{Be}(\text{O K})_2$ hin, denn sie ergaben Werte für das Verhältnis von Beryllium zu Kalium, welche zwischen 1:2,34 und 1:2,61 schwankten. Ein geringer Ueberschuss vom Kalium im Verhältnis zum Beryllium (wie 2:1) rührte daher, dass auch auf dem zuletzt beschriebenen Wege nie absolut die Bildung von kohlensaurem Kali ausgeschlossen werden konnte, und dieses somit stets noch, wenn auch in geringer Menge, das Kaliumberyllat verunreinigte. Ohne Zweifel tritt jedoch das

Berylliumoxyd in den erhaltenen Beryllaten als schwache Säure auf.

Wenn die Beryllerde demgemäss als schwache Säure zu fungieren im stande ist, so kann sie in allen den Fällen, in welchen sie als Basis auftritt, auch nur eine schwache Basis sein. Es müssen deshalb neutrale Salze des Berylliums, zumal mit schwachen Säuren, nur schwer oder gar nicht darstellbar sein; wohl aber giebt es vermutlich basische Berylliumsalze von schwachen Säuren. Um über die Berechtigung dieser Schlussfolgerung näheren Aufschluss zu geben, wurde zunächst das Verhalten des Berylliumoxydes gegen schweflige Säure und gegen Borsäure eingehender studiert.

1. Beryllerde und schweflige Säure.

Die einzigen Angaben über das Verhalten von Beryllerde zu schwefliger Säure lauten, dass frisch gefälltes Berylliumhydroxyd in wässriger schwefliger Säure leicht löslich ist, und dass diese Lösung nach Atterberg ¹⁾ im Vacuum über Schwefelsäure ein zähes Gummi, jedoch keine Krystalle liefert. Dieser Versuch wurde wiederholt. Frisch gefälltes und ausgewaschenes Berylliumhydroxyd wurde in einer zur völligen Lösung nicht hinreichenden Menge einer frisch bereiteten wässrigen Lösung von schwefliger Säure gelöst und filtriert. Die so erhaltene farb- und geruchlose gesättigte Lösung wurde im Vacuum über Aetzkali und Schwefelsäure eingetrocknet; es hinterblieb ein farbloses, äusserst zähes Gummi, während das Aetzkali beträchtliche Mengen von Schwefeldioxyd absorbiert hatte. ²⁾ In diesem Rückstand, der

1) Bull. Soc. chim. [2] 24, 358.

2) Eine ungesättigte Lösung von Berylliumhydroxyd in wässriger schwefliger Säure, welche überschüssiges Schwefeldioxyd enthält, liefert bei gleicher Behandlungsweise unter Verlust von sehr viel Schwefeldioxyd denselben Rückstand wie die gesättigte Lösung.

von Atterberg nicht analysiert worden ist, wurde, da er naturgemäss nicht abgewogen werden konnte, das Verhältniss der in ihm enthaltenen Beryllerde zur schwefligen Säure ermittelt; und zwar wurde nach dem Auflösen der Substanz in Wasser das Schwefeldioxyd durch Bromwasser in Schwefelsäure übergeführt und als Bariumsulfat zur Wägung gebracht, während die Beryllerde, nach Entfernung des überschüssigen Bariums aus dem Filtrat durch Schwefelsäure, durch Ammoniak gefällt, geglüht und gewogen wurde. Die Analyse von drei getrennt von einander auf obige Weise dargestellten Substanzmengen ergab folgende Resultate:

	Gefundene Gramme		Gefundene Gramme
	Ba SO ₄	SO ₂	Be O
I	0,6484	0,1781	0,14154
II	2,5567	0,70227	0,54905
III	0,43845	0,12043	0,09725

Daraus berechnen sich als Verhältniss von Schwefeldioxyd zu Berylliumoxyd die Werte

I	II	III
1 : 2,018	1 : 1,986	1 : 2,039

Da die bei den verschiedenen Darstellungen gesondert erhaltenen Produkte übereinstimmende Analysen lieferten, so entsteht auf oben beschriebenem Wege ein basisches Berylliumsulfid von konstanter Zusammensetzung, von der Formel Be SO₃, Be O.

Versucht man das auf obige Art gewonnene basische Berylliumsulfid in Alkohol zu lösen, so entsteht eine weisse Trübung, die auf weiteren Zusatz von Alkohol nicht verschwindet, auch nicht auf Zusatz von wenig Wasser. Fügt man jedoch zu einer solchen alkoholischen Flüssigkeit einige Tropfen von wässriger schwefliger Säure hinzu, so geht der Niederschlag, der wohl aus Berylliumhydroxyd oder stark

basischen Sulfiten besteht, vollständig in Lösung. Lässt man diese Lösung im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkali eintrocknen, so hinterbleibt ebenfalls ein farb- und geruchloses Gummi, während das Aetzkali auch in diesem Falle Schwefeldioxyd aufnimmt. Doch ist der hierbei erhaltene Rückstand sehr viel zäher, als der zuerst gewonnene, so dass er durch einen Glasstab von gewöhnlicher Dicke nicht zur Seite gedrückt werden kann. Zwei getrennt von einander dargestellte Mengen dieses Präparates wurden auf die gleiche Weise, wie das zuerst beschriebene basische Sulfit, analysiert, wobei die folgenden Zahlen erhalten wurden:

	Gefundene Gramme		Gefundene Gramme
	Ba SO ₄	SO ₂	Be O
I.	1,1520	0,3164	0,16725
II.	0,84205	0,2313	0,12265

Als Verhältnis von Schwefeldioxyd zu Beryllerde berechnen sich hieraus die Werte

I	II
3 : 4,023	3 : 4,040,

oder auf ganze Zahlen abgerundet:

$$\text{SO}_2 : \text{Be O} = 3 : 4.$$

Es hinterblieb demnach bei den gesondert ausgeführten Versuchen der gleiche Rückstand, ein basisches Berylliumsulfit von konstanter Zusammensetzung, von der Formel $3 \text{ Be SO}_3 \cdot \text{Be O}$.

Wie man sieht, ist der Gehalt an schwefliger Säure in dem zweiten, aus alkoholischer Lösung gewonnenen basischen Sulfit ein bedeutend höherer, als in dem aus wässriger Lösung erhaltenen. Dieses legte die Vermutung nahe, dass bei gänzlicher Abwesenheit von Wasser und ausschliesslicher Verwendung von absolutem Alkohol als Lösungsmittel vielleicht ein neutrales Berylliumsulfit erhalten werden könne.

Es wurde zu dem Zweck reines trockenes Schwefeldioxyd bis zur Sättigung in absoluten Alkohol eingeleitet, und in der so bereiteten Lösung frisch gefälltes, mit Wasser und zuletzt häufig mit absolutem Alkohol ausgewaschenes Berylliumhydroxyd aufgelöst; ein Ueberschuss des Lösungsmittels ist hierbei irrelevant. Die so entstandene klare und farblose Lösung hinterliess im Vacuum über Schwefelsäure, Aetzkali und Natronkalk einen weissen krystallinischen Rückstand, der in ganz dünnen Häuten einen schönen Seidenglanz zeigte. Unter dem Mikroskop waren deutlich kleine Krystalle erkennbar, welche die Form von hexagonalen Tafeln besaßen.

Die Analyse dieser Krystalle war mit Schwierigkeiten verknüpft; sowohl in Alkohol wie in Wasser waren sie langsam löslich, jedoch nur unter Verlust von Schwefeldioxyd, was deutlich am auftretenden Geruch erkennbar war. Mit Wasser eben benetzt, ging das weisse krystallinische Salz langsam unter Verlust von schwefliger Säure in ein klebriges farbloses Gummi von basischem Berylliumsulfid über, das sich dann leicht in mehr Wasser löste. Die wässerige Lösung der Kryställchen ergab bei der Analyse, nach oben mitgeteilter Weise ausgeführt:

	Gefundene Gramme		Gefundene Gramme
	Ba SO ₄	SO ₂	Be O
I.	1,06365	0,29216	0,2260
II.	0,6940	0,19063	0,1429

Diese Werte entsprechen einem Verhältniss von 1 SO₂ zu 1,972, respektive 1,90 Be O. Es ist demnach das Salz durch Wasser in das zuerst dargestellte basische Sulfid Be SO₃ . Be O und Schwefeldioxyd zerlegt worden; der geringe Ueberschuss des letzteren erklärt sich daraus, dass Spuren der entweichenden schwefligen Säure durch das Lösungswasser zurückgehalten wurden.

Infolge dieser leichten Zersetzlichkeit des krystallisierten Sulfits musste die Analyse desselben auf anderem Wege ausgeführt werden. Um zunächst zu entscheiden, ob der Körper Krystallalkohol enthielte, wurde das Salz über Phosphorpentoxyd und Aetzkali bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ein Teil desselben, 0,21855 Gramm, wurde mit Bleichromat verbrannt und zeigte, indem das vorgelegte Chlorcalciumrohr keine Gewichtszunahme erfuhr, dass das krystallisierte Berylliumsulfit keinen Krystallalkohol oder Krystallwasser enthielt. Zur Analyse konnten deshalb abgewogene Mengen des getrockneten Salzes direkt im Platintiegel, zuletzt in einer Ammoniakatmosphäre, bis zur Gewichtskonstanz geglüht werden, wobei nur Schwefeldioxyd entwich und reine Beryllerde zurückblieb.

	I	II
Abgewogene Gramme des Sulfits . .	0,4711	1,8752
Rückständige Gramme Beryllerde . .	0,13175	0,52455
Gefundene Gramme Schwefeldioxyd . .	0,33935	1,35065
Gefundene Prozente Beryllerde . .	28 %	28,122 %
Für BeSO_3 berechnete Prozente Beryll- erde	28,151 %	28,151 %
Gefundene Prozente Schwefeldioxyd . .	72 %	71,878 %
Für Be SO_3 berechnete Prozente Schwefeldioxyd	71,849 %	71,849 %

Demgemäss entsteht auf dem letztbeschriebenen Wege in der That ein neutrales Berylliumsulfit von der Formel Be SO_3 in kleinen farblosen hexagonalen Krystallen. Das Salz ist in einer absolut trockenen Atmosphäre beständig; beim Liegen an der Luft aber geht es, da es etwas hykroskopisch ist und durch Wasser zersetzt wird, allmählich unter Verlust von Schwefeldioxyd in das basische Salz $\text{Be SO}_3 \cdot \text{Be O}$ über.

Dieses Verhalten der Beryllerde gegen schweflige Säure ist ein deutlicher Beweis dafür, eine wie schwache Basis das Berylliumoxyd ist. Denn die Beryllerde bildet mit schwefliger Säure leicht basische Sulfite, während das neutrale Sulfit nur dann entstehen kann, wenn durch gänzlichen Ausschluss von Wasser gar keine Gelegenheit mehr zur Bildung basischer Salze gegeben ist.

2. Beryllerde und Borsäure.

Ueber Berylliumborate liegt bis jetzt noch keine Untersuchung vor, und es erschien von besonderem Interesse, ein Berylliumsalz der Borsäure darzustellen, denn es war anzunehmen, dass ein solches Salz, als zusammengesetzt aus Elementen von besonders geringen Atomgewichten, ausserordentlich leicht und voluminös sein würde. Ferner war aus der Zusammensetzung eines eventuellen borsauen Berylliums ebenso, wie bei den Sulfiten, ein Rückschluss auf die Basicität der Beryllerde möglich. Zur Herstellung eines borsauen Salzes der Beryllerde wurden folgende Versuche angestellt.

Zunächst ergab sich, wie nicht anders zu erwarten war, dass eine gesättigte wässerige Borsäurelösung auf frisch gefälltes Berylliumhydroxyd sowohl in der Kälte wie in der Wärme ohne Einwirkung blieb. Schmilzt man jedoch frisch gefälltes Berylliumoxydhydrat mit einem Ueberschuss von kalt gesättigter wässriger Borsäurelösung in ein Rohr ein, schüttelt durcheinander, so dass die Beryllerde gleichmässig in der Borsäurelösung verteilt ist, und erhitzt das Rohr im Schiessofen einen Tag lang auf 250° , so tritt eine Reaktion ein.¹⁾ Nach dem Erkalten des etwas angeätzten Rohres bemerkt man zunächst, dass das Volum des in der Flüssig-

1) Bei geringeren Temperaturen, in denen der Bestand des Rohres nicht so sehr gefährdet ist, ist noch keine Einwirkung bemerkbar.

keit suspendierten Niederschlages beträchtlich zugenommen hat. Schüttelt man den Inhalt des Rohres durcheinander, stellt letzteres senkrecht auf und lässt absitzen, so bemerkt man, dass sich in dem Rohre drei verschiedene Schichten von amorphen weissen Körpern bilden, die sich deutlich von einander abheben. Die eine derselben besteht vermutlich aus unangegriffenem Berylliumhydroxyd, die beiden anderen aus Berylliumboraten. Diesen Weg zur Darstellung borsäuren Berylliums einzuschlagen, ist indess nicht ratsam, ebenso wenig die Fällung von neutralem schwefelsaurem Beryllium mit borsäurem Barium¹⁾, weil Bariumborat nicht leicht frei von Baryt erhalten werden kann.

Löst man dagegen Beryllerde in wenig Salzsäure, filtriert und fügt kalt gesättigte wässerige Boraxlösung hinzu, so erhält man einen weissen amorphen, sehr voluminösen Niederschlag, der sich schlecht filtrieren lässt und sehr schwer auszuwaschen ist. Derselbe ist äusserlich von dem aus saurer Lösung durch Ammoniak gefällten Berylliumoxydhydrat kaum zu unterscheiden und wurde deshalb zunächst auch für Berylliumhydroxyd gehalten. Der Niederschlag wurde abfiltriert und lange ausgewaschen, eine Probe desselben hierauf mittels des Spektralapparates untersucht, um zu ermitteln, ob das Auswaschen beendet sei, oder ob noch Spuren von Borax von dem Niederschlag zurückgehalten wären. Da zeigte sich, dass die gelbe Natriumlinie vollständig verschwunden war, die grünen Borlinien aber mit grosser Deutlichkeit zum Vorschein kamen; es musste demnach ein borsäures Salz des Berylliums vorliegen. Dasselbe Salz wurde erhalten durch Neutralisieren einer salzsauren Lösung von Beryllerde mit Natriumkarbonat bei Gegenwart von viel freier Borsäure.

1) Darstellung nach Gmelin-Kraut II, 1 pag. 267 α u. β .

Eine Reihe von Berylliumboraten wurde nach obigen Methoden gesondert dargestellt, und es ergaben die Analysen dieser Präparate, welche auf verschiedenen Wegen ausgeführt wurden, folgende Resultate:

	Angew. Salzmenge	Gef. Be O gr.	Gef. B ₂ O ₃ gr.	Prozente Be O	Prozente B ₂ O ₃
I.	—	0,17275	0,0926	64,72 %	35,28 %
II.	—	0,3475	0,1877	64,56 %	35,44 %
III.	—	0,1405	0,07708	64,60 %	35,40 %
IV.	—	0,1575	0,08539	64,94 %	35,06 %
V.	—	0,1632	0,0955	63,21 %	36,79 %
VI.	0,19985	0,12765	0,0722	63,873%	36,127%
VII.	0,21765	0,13975	0,0779	64,193%	35,807%
Mittel der Bestimmungen in Prozenten . . .				64,30 %	35,70 %
Für die Formel Be ₃ B ₂ O ₈ berechnete Prozente				64,286%	35,714%

So einfach sich die Bestimmung der Beryllerde durch Fällen der stark verdünnten Lösung des Berylliumborates in Salzsäure mit Ammoniak, Trocknen und Glühen des entstandenen Niederschlages ausführen liess, um so schwieriger gestaltete sich die quantitative Bestimmung der im Filtrat enthaltenen Borsäure. Mehrere genau nach der von Mavignac¹⁾ empfohlenen Methode der Borsäurebestimmung ausgeführte Analysen ergaben nur ungenügende Resultate, führten hingegen zu dem Ergebnis, dass eine ziemlich komplizierte Verbindung vorlag. Es wurden deshalb, um den Gehalt des Salzes an Borsäure genau zu ermitteln, alle angegebenen Wege der Borsäurebestimmung nach einander benützt, und zwar zunächst die von H. Rose²⁾ empfohlene

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. I, 405; siehe auch Fresenius, quant. Anal. I, 422 d.

2) Siehe Fresenius, quant. Anal. I, 422 a.

Methode der Zersetzung überschüssig abgewogenen Natriumkarbonates durch die zu bestimmende Borsäure. Da aber das zu analysierende, in Wasser unlösliche Salz in verdünnter Salzsäure gelöst werden musste, wurde die Methode von Rose dahin abgeändert, dass der Ermittlung des Kohlen säuregehaltes eine Chlorbestimmung angeschlossen wurde. Die Ergebnisse von zwei auf diese Weise ausgeführten Analysen sind in der Tabelle unter I und II angeführt.¹⁾

Es ist diese Methode trotz der übereinstimmenden Resultate dieser zwei Analysen nicht zu empfehlen, denn sie ist nicht nur ausserordentlich umständlich, sondern ihr Gelingen ist auch von einer Reihe besonderer Vorsichtsmassregeln abhängig. Als weit bequemer erwies sich die von Stromeyer²⁾ vorgeschlagene direkte Bestimmung des Bors als Borfluorkalium. Die Resultate von drei genau nach den dafür angegebenen Vorschriften ausgeführten Analysen finden sich in obiger Tabelle unter III bis V.

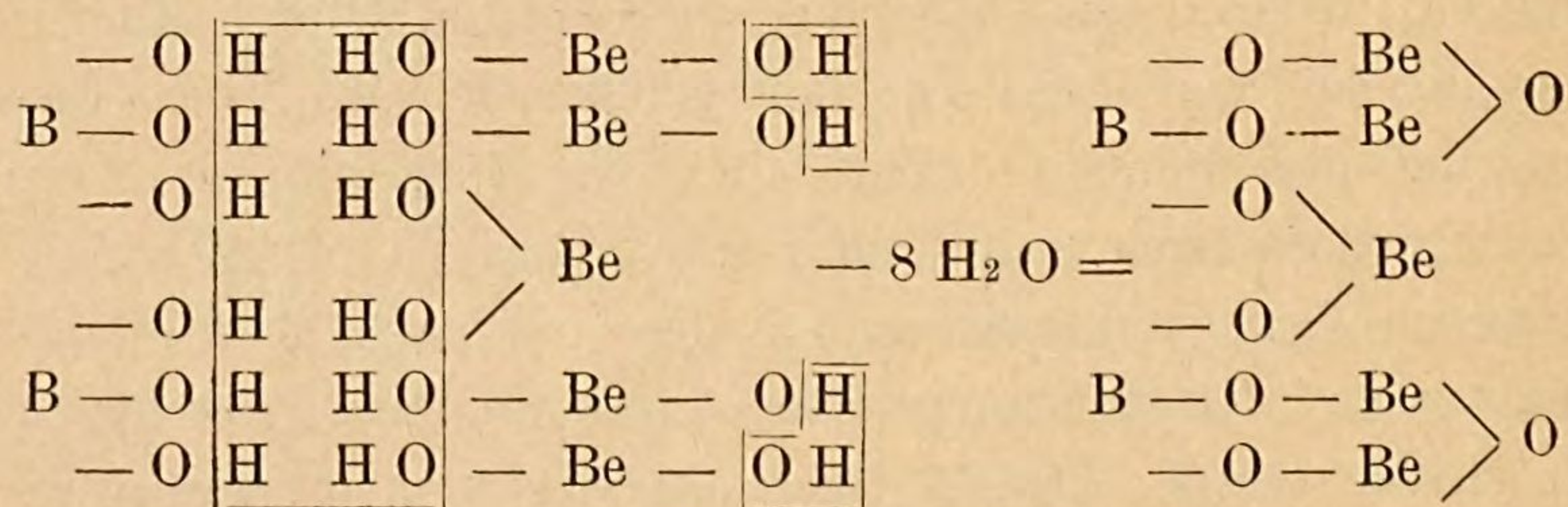
1) Anmerkung. Die Brauchbarkeit dieser Methode geht aus folgendem Kontrollversuch hervor. Eine bekannte Menge von reinem wasserfreien geschmolzenen Borax wurde, um die gleichen Versuchsbedingungen wie oben zu haben, in kalter, sehr verdünnter Salzsäure gelöst, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit einer bestimmten Menge reinen wasserfreien neutralen Natriumkarbonats versetzt. Nach dem Einengen dieser Mischung wurde dieselbe im gewogenen Platintiegel zur Trockne verdampft und vorsichtig erhitzt, bis die Ammonsalze, doch kein Chlornatrium, verflüchtigt waren. Der hierauf gewogene Rückstand besteht aus Natrium-Karbonat, -Chlorid und -Borat und wurde in 250 cc. Wasser gelöst; in je 20 cc. dieser Lösung bestimmte man nach dem Ansäuern mit Salpetersäure den Chlorgehalt als Chlorsilber, in anderen Mengen von je 20 cc. den Gehalt an Kohlensäure nach der von E. Jaeger und G. Krüss (Zeitschr. für anal. Chem. 27, 721) angegebenen Methode. Da die im Rückstand enthaltene Menge von Natrium bekannt, die Mengen von Kohlensäure und Chlor ermittelt sind, lässt sich aus der Differenz das Gewicht der Borsäure berechnen.

2) Siehe Fresenius, quant. Anal. I, 423, 2.

Die Analysen I bis V waren nur relative Gehaltsbestimmungen von Beryllerde und Borsäure im vorliegenden Borat und wurden deshalb mit ungewogenen Mengen von Salz ausgeführt, weil dieser Körper nur schwer ganz trocken zu erhalten ist. Erhitzt man einige Gramme Berylliumborat auf 105° , so werden dieselben erst nach drei Tagen gewichtskonstant. Eine Verbrennung dieses so getrockneten Salzes zeigte, dass dasselbe nunmehr wasserfrei war. Analysen gewogener Mengen wasserfreien Berylliumborates sind in obiger Tabelle unter VI und VII mitgeteilt. Diese Bestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, dass das Salz durch Glühen zersetzt und in Beryllerde übergeführt wurde. Die Austreibung der Borsäure geht allerdings langsam vor sich, wurde jedoch nach mehrstündigem starken Glühen der Substanz im Ammoniakstrom vollständig erreicht. Die spektralanalytische Untersuchung der rückständigen gewogenen Beryllerde zeigte, dass dieselbe völlig frei von Borsäure war.

	Gefundene Grammgew. bei		
	der Kontrollanalyse	I.	II.
Abgewogene Gramme Borax.	0,47675	—	—
Gefundene Gramme Beryllerde.	—	0,17275	0,3475
Zugesetzte Gramme Natriumkarbonat . . .	2,2757	3,8085	5,5837
Gewicht des Rückstandes in Grammen . .	2,8624	4,1763	6,0485
Im Rückstand gefundene Gramme Na Cl .	1,2360	3,24943	3,57385
Im Rückstand gefundene Gramme Na_2CO_3	1,15227	0,7917	2,2039
Im Rückstand ausserdem vorhandenes Na_2O	0,14843	0,0426	0,0831
Gefundene Gramme Borsäure	0,3257	0,0926	0,1877
Berechnete Gramme Borsäure	0,3304	—	—

Da diese auf so verschiedenen Wegen ausgeführten Analysen zu übereinstimmenden Resultaten führten, so ist mit Sicherheit für das vorliegende Berylliumborat die Zusammensetzung $5 \text{ Be O} \cdot \text{B}_2 \text{ O}_3$ anzunehmen. Dasselbe besitzt, wie fast alle borsauen Salze, eine komplizierte Konstitution; man kann sich dieselbe, sowie die Entstehung aus Borsäure und Berylliumhydroxyd, vielleicht in folgender Weise vergegenwärtigen:



Das Berylliumborat ist in Wasser unlöslich, in Säuren dagegen löslich; beim Trocknen hält es sehr energisch Wasser zurück und verliert erst bei anhaltendem heftigen Glühen alle Borsäure unter Zurücklassung von Beryllerde. Das Salz ist sehr leicht und voluminös; eine Bestimmung des spezifischen Gewichtes des bis zur Gewichtskonstanz bei 105° getrockneten borsauen Berylliums, welche in wasserfreiem Benzol von der Dichte 0,8781 bei 10° ausgeführt wurde, ergab folgende Werte:

Gewicht des trockenen Berylliumborates in Luft	0,7357 gr.
Gewicht des trockenen Berylliumborates in Benzol	0,1702 gr.
Gewichtsverlust in Benzol von der Dichte 0,8781	
bei 10°	0,5655 gr.

Aus diesen Zahlen berechnet sich für das trockene borsaure Beryllium bei 10^0 als spezifisches Gewicht der für ein festes Salz sehr niedrige Wert **1,1424**.

Die Bildung dieses stark basischen Berylliumborates beweist, ebenso wie die Existenz der basischen Berylliumsulfite, dass die Beryllerde in der That eine nur sehr schwache Basis ist.

III. Darstellung von metallischem Beryllium.

Die Gewinnung metallischen Berylliums nach den bisher gebräuchlichen Methoden ist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. Denn sowohl Debray¹⁾, als auch Wöhler²⁾, und später Nilson und Petterson³⁾ und Reynolds⁴⁾ schieden das Metall aus festem Chlorberyllium mittels Natriums aus. Es ist aber das Berylliumchlorid wegen seiner grossen Hygroskopicität und wegen seiner Eigenschaft, aus Glas und Porzellan Kieselsäure aufzunehmen, nur schwer rein zu gewinnen; namentlich aber erfordert es einen grossen Aufwand an Mühe und Zeit, dieses Salz in einigermaßen beträchtlichen Mengen herzustellen. Deshalb wurde versucht, auf eine bequemere Weise metallisches Beryllium darzustellen.

Zunächst wurde versucht, die Beryllerde durch metallisches Magnesium zu reduzieren. Bekanntlich wissen wir durch die Arbeiten von Geuther⁵⁾, Phipson⁶⁾ und Parkinson⁷⁾, dass eine ganze Reihe von Oxyden, wie die

1) Ann. Chim. Phys [3] 44, 5.

2) Pogg. Ann 13, 577. — Journ. Chim. med. 4, 455.

3) Berl. Ber. 11, 381 und 906. — Wied. Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. 4, 554 (1887). — Journ. f. prakt. Chem. [3] 33, 1.

4) Philos. Mag. [5] III, 38.

5) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. II, 209. — Journ. f. prakt. Chem. 95, 424.

6) Compt. rend. 51, 745. — Zeitschr. Chem. 1866, 30. — Journ. f. prakt. Chem. 96, 447. — Chem. Centr. 1866, 63.

7) Chem. Soc. J. [2] 5, 125 u. 309. — Zeitschr. Chem. 1867, 241 u. 447. — Chem. Centr. 1867, 879.

Kieselsäure¹⁾, Borsäure, das Calciumoxyd, Aluminiumoxyd²⁾, Chromoxyd und andere Oxyde durch metallisches Magnesium unter verschieden heftigen Reaktionserscheinungen reduziert werden. Auch eine Arbeit von L. Gattermann³⁾ wies auf diese Verwendbarkeit des Magnesiums hin, ebenso die vor kurzem erschienenen Untersuchungen von Cl. Winkler⁴⁾ »über die Reduktion von Sauerstoffverbindungen durch Magnesium«.

Die zu reduzierende Beryllerde wurde in einem Porzellantiegel innig mit überschüssigem trockenem Magnesiumpulver gemischt, das Gemenge mit einer beträchtlichen Schicht trockenen Magnesiumpulvers bedeckt⁵⁾ und bis zur Entzündung erhitzt.⁶⁾ Dieselbe setzte sich dann selbstständig durch die ganze Masse fort, ohne dass weiteres Erhitzen durch die Flamme erforderlich war. Nach dem Erkalten zeigte sich die Beryllerde reduziert. Das gebildete Metall konnte durch vielstündiges Kochen mit Salmiaklösung von Magnesium und Magnesiumoxyd getrennt werden, doch hatte es reichlich Silicium aufgenommen; auch zeigte sich der Tiegel sehr stark angegriffen. Deshalb wurde bei weiteren zwei Versuchen in Porzellantiegeln Magnesium zunächst allein

1) Gmelin-Kraut II (1) 729.

2) Gmelin-Kraut II (1) 618.

3) Gmelin-Kraut II (2) 283.

4) Berl. Ber. 22, 186.

5) Berl. Ber. 23, 44 u. 120.

6) Durch Verbrennung dieser Magnesiumschicht sollte im Moment der Reduktion der Beryllerde der Sauerstoff der im Tiegel befindlichen Luft möglichst absorbiert werden, um die Oxydation des gebildeten Berylliummetalls zu vermeiden.

7) Diese vor mehr als einem Jahre ausgeführten Versuche sollen nur in Kürze mitgeteilt werden, da Cl. Winkler an oben citierter Stelle ebenfalls über die Reduzierbarkeit der Beryllerde durch Magnesium berichtet.

verbrannt, bis die Tiegelwände vollständig mit Magnesiumoxyd bedeckt waren. Dann erst wurde das Gemenge von Beryllerde und Magnesium in den Tiegel gebracht, mit einer Schicht Magnesium bedeckt und entzündet. Doch war auch jetzt das gebildete Berylliummetall stark mit Silicium verunreinigt, so dass diese Methode zur Gewinnung eines möglichst reinen Präparates aufgegeben wurde.

Nun wurde versucht, das metallische Beryllium aus einem leicht darstellbaren und beständigen Berylliumsalze zu gewinnen. Hierzu wurde, da ein Doppelsalz von Chlornatrium und Berylliumchlorid, wie auch Welkow¹⁾ und Debray²⁾ gefunden haben, nicht erhalten werden konnte, das Fluorberylliumkalium gewählt. Zur Darstellung dieses Doppelsalzes wurde reines, frisch gefälltes und ausgewaschenes Berylliumhydroxyd in reiner kieselfreier Flusssäure in einer geräumigen Platinschale gelöst und die eingengte Lösung so lange mit einer konzentrierten Lösung reinen, siliciumfreien Fluorkaliums versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Hierauf wurde das gebildete Kaliumberylliumfluorid mit kaltem Wasser gewaschen, gelöst, und die Lösung unter stetem Umrühren so lange eingengt, bis sich an der Oberfläche eine leichte Krystallhaut zu bilden begann. Das nach dem Erkalten der Flüssigkeit ausgeschiedene Salz wurde auf einem Kautschuktrichter gesammelt, mehrmals mit eiskaltem Wasser gewaschen, wiederum in kaltem Wasser gelöst, und die Lösung bis zum Beginn einer abermaligen Krystallabscheidung in einer Platinschale eingengt. Nachdem das Umkrystallisieren auf diese Weise drei Mal wiederholt worden war, hinterblieb reines Fluorberylliumkalium; dasselbe bildete auf dem Filter eine durchschei-

1) Berl. Ber. 7. 805.

2) Ann. Chim. Phys. [3] 44, 5.

nende Krystallmasse, nach dem vollständigen Trocknen bei 105° aber kleine sechsseitige Kryställchen des rhombischen Systems von schneeweisser Farbe.

Es ist bemerkenswert, dass auch eine durch geringe Mengen von Eisen und Aluminium verunreinigte Beryllerde, in Flussäure gelöst und mit Fluorkalium versetzt, schon nach zweimaligen Umkrystallisieren ein Doppelfluorid lieferte, das absolut frei von Eisen und Aluminium war, während die letzteren vollständig in der gelblich gefärbten Mutterlauge zurückblieben. Diese Methode der Trennung des Berylliums von Eisen und Aluminium ist von Reynolds¹⁾ zur Darstellung reiner Beryllerde angewandt worden. Es ist demgemäss nicht nötig, zur Herstellung von ganz reinem Kaliumberylliumfluorid von vornherein eine absolut reine Beryllerde zu benützen.

Das auf die beschriebene Art gewonnene Fluorberylliumkalium hat nach den Analysen von Awdejew²⁾ und Marignac³⁾ die Zusammensetzung K_2BeF_4 und enthält kein Krystallwasser. Da letzterer Umstand für die Darstellung des Berylliummetalles aus diesem Salze von grösster Wichtigkeit war, so wurde, um ganz sicher zu gehen, das reine, dreimal umkrystallisierte Doppelsalz einer abermaligen Analyse unterworfen; und zwar wurde nach Verjagen des Fluors durch Schwefelsäure das Beryllium durch Ammoniak gefällt und als Beryllerde gewogen, während das im Filtrat enthaltene Kalium nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Vertreiben des gebildeten Ammonsalzes und der überschüssigen Säure durch Glühen in einer Ammoniakatmosphäre⁴⁾

1) Philos. Magaz. [5] III, 38.

2) Pogg. Ann. 56, 101.

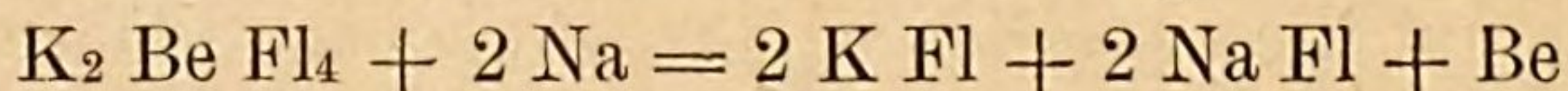
3) Ann. Chim. Phys. [4] 30, 45.

4) Siehe G. Krüss u. L. F. Nilson, Berl. Ber. 20, 1682.

als Kaliumsulfat zur Wägung gebracht wurde; das Fluor bestimmte man aus der Differenz.

	I	II	
Abgewogene Gramme Doppel-			
fluorid	0,9380	0,7924	Für
Gefundene Gramme Kalium .	0,44571	0,3790	K ₂ Be Fl ₄
Gefundene Gramme Beryllium	0,05254	0,0448	berechnete
Gefundene Gramme Fluor . .	0,43975	0,3686	Prozente
Gefundene Prozente Kalium .	47,52	47,82	47,79
Gefundene Prozente Beryllium	5,60	5,65	5,64
Gefundene Prozente Fluor .	46,88	46,53	46,57

Nachdem somit die Abwesenheit von Krystallwasser in dem Doppelsalze feststand, wurde zur Herstellung von metallischem Beryllium versucht, das Fluorberylliumkalium mittels Natriummetall nach der Gleichung:



zu reduzieren. Dieses gelang leicht, und zwar wurde die Reduktion vorgenommen in einem Stahltiegel, wie ihn Nilson und Petterson¹⁾ zur Darstellung von Beryllium aus Chlorkeryllium, und ebenso G. Krüss und L. F. Nilson²⁾ zur Darstellung von Thoriummetall benutzten. Der angewandte Tiegel bestand aus einem Stahlcylinder, dessen Wände und Boden eine Dicke von mehr als 20 mm besaßen, und der durch einen passenden Eisendeckel von gleicher Dicke luftdicht verschlossen werden konnte.

Nachdem das Innere des Tiegels sorgfältigst von Rost und Feuchtigkeit befreit war, wurde in denselben zunächst eine dünne Schicht von reinstem pulverisiertem, zuvor ausgeglühtem Chlornatrium³⁾ und dann genau die zur Reduktion

1) Wied. Ann. N. F. 4, 554 (1878) u. a. O.

2) Berl. Ber. 20, 1673.

3) Bei den folgenden Versuchen kam stets nur reinstes, absolut trockenes Chlornatrium zur Verwendung.

erforderliche Menge Natriummetall gebracht. Entsprechend der zur Verwendung kommenden Quantität Kaliumberylliumfluorid und gemäss der oben erwähnten Reaktionsgleichung war das Natriummetall in reinen Stückchen unter Petroleum abgeschnitten, ebenso gewogen, und hierauf unter Petroleum durch vorsichtiges Erwärmen zu einem Stück zusammengeschmolzen worden, und zwar in einem Glas, dessen Inneres genau die gleichen Dimensionen besass, wie das Innere des Stahltiegels. Das jetzt genau in den Tiegel passende Stück Natrium wurde nach dem Trocknen möglichst schnell in den Reduktionstiegel gebracht, sofort mit einer dünnen Schicht Chlornatrium und dann mit dem zu reduzierenden, gewogenen Doppelfluorid überschichtet.¹⁾ Hierauf wurde abwechselnd Chlornatrium in den Tiegel gebracht und der Inhalt desselben zusammengepresst, indem ein genau in den Hohlraum des Tiegels passender Eisenpistill bei häufigem kräftigem Hämmern den Tiegelinhalt schliesslich zur harten Masse zusammendrückte. Nachdem der noch übrige Raum des Tiegels vollkommen mit gepresstem Kochsalz gefüllt war, wurde der Deckel luftdicht auf den Tiegel geschraubt und so aus dem Inneren möglichst alle Luft ausgeschlossen.

Bei einem ersten Versuch wurden 13,4 Gramm Fluorberylliumkalium, welches pulverisiert und bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war, mit 3,8 Gramm Natrium der Reduktion unterworfen. Der sorgfältigst gefüllte Tiegel wurde in einem Perrot-Muencke'schen Gasofen Nr. III 31 Minuten lang erhitzt, wobei die Temperatur

1) Das Doppelfluorid durch eine Schicht Natriumchlorid vom Natrium einstweilen noch isoliert zu halten, ist erforderlich, da sonst durch die beim Zusammenpressen des Tiegelinhalts entstehende Reibung und Temperaturerhöhung eventuell ein vorzeitiges und stürmisches Eintreten der Reaktion hervorgerufen werden könnte.

schliesslich bis zur hellsten Rotglut stieg. Nach dem Erkalten und Oeffnen des Tiegels erwies sich der Inhalt desselben als eine grauschwarze Masse, in der deutlich kleine hexagonale Prismen von metallischem Beryllium sichtbar waren. Nachdem der Tiegel mit heissem Wasser ausgewaschen und der Inhalt desselben so lange mit Wasser dekantiert worden, bis alles Chlornatrium gelöst und entfernt war, bestand der Rückstand aus Berylliummetall in krystallischer Form, gemengt mit pulverförmigem Beryllium. Doch war letzteres verunreinigt durch Eisen und Eisenoxyd, die der Tiegel abgegeben hatte, sowie durch geringe Mengen von Beryllerde. Die reinen Berylliumkryställchen konnten von den Verunreinigungen mittels Thoulet'scher Lösung, die in geeigneter Weise verdünnt worden war, bequem getrennt und für sich gesammelt werden.

Bei einem zweiten Versuch wurden unter den gleichen Umständen 22,2 Gramm trockenes gepulvertes Fluorberylliumkalium der Einwirkung von 6,5 Gramm oxydfreiem Natrium ausgesetzt, doch wurde das Erhitzen des Tiegels nur 26 Minuten lang bis zur dunklen Rotglut fortgesetzt. Nach dem Erkalten und Oeffnen des Tiegels zeigte sich, dass die Reduktion des Berylliumkaliumfluorides in dieser Zeit noch nicht beendet war, wie die starke Wasserstoffentwicklung beim Uebergiessen des Tiegelinhalts mit Wasser bewies. Das gebildete Berylliummetall war mit den Wänden des Tiegels noch nicht in Berührung gekommen und erwies sich demgemäss als frei von Eisen und Eisenoxyd; doch enthielt dasselbe beträchtliche Mengen von Beryllerde. Der grösste Teil derselben war entstanden durch Zersetzung des unangegriffenen Doppelfluorides mittels Natronlauge, welche sich wiederum durch Lösen des unverbraucht gebliebenen Natriums in Wasser gebildet hatte.

Demnach dürfte es am ratsamsten sein, das Erhitzen des Reduktionsgemisches im Perrot-Muencke'schen Ofen Nr. III bei diesen Versuchen nicht mehr, aber auch nicht weniger als 28 bis 29 Minuten lang fortzusetzen, das heisst, bis der Tiegel zur mittleren Rotglut erhitzt ist. Die Reduktion des Fluorberylliumkaliums durch Natrium verläuft, ebenso wie seine Darstellung, glatt und schnell, so dass man innerhalb eines Tages aus nicht unbeträchtlichen Mengen von Beryllerde das metallische Beryllium gewinnen kann.

Ueber das Atomgewicht des Berylliums.

Am Eingang obiger Untersuchung wurde auf den langandauernden Streit über die Valenz des Berylliums, der schliesslich zu Gunsten der Zweiwertigkeit dieses Elementes entschieden wurde, hingewiesen. Da das Aequivalent dieses Metalles im Durchschnitt zu 4,6 bestimmt wurde, so wissen wir, dass das Atomgewicht des Berylliums ungefähr 9,2 ist; ein Blick in die Vergangenheit zeigt uns jedoch, dass zwischen den Resultaten der Berylliumäquivalentbestimmungen verschiedener Autoren beträchtliche, zum Teil noch unaufgeklärte Differenzen bestehen.

Berzelius¹⁾ war der erste, welcher das Aequivalent des Berylliums ermittelte, und zwar im Jahre 1815 durch Analyse des neutralen Sulfates, aus welchen Analysen sich ein Atomgewicht von 9,77 für Beryllium ergibt. Fernere Aequivalentbestimmungen dieses Elementes führten Berzelius im Jahre 1826 zu ganz anderen Werten, obwohl zur Bestimmung derselbe Weg benutzt wurde wie zuerst. Unter der Annahme, dass $O = 100$ und Beryllium dreiwertig sei, fand Berzelius jetzt die Zahl 331,261, was auf Zweiwertigkeit und $O = 16$ umgerechnet, $Be = 35,33$ ergibt. Ein ähnlicher Wert folgt aus Berzelius' Analysen des Berylliumflorides, nämlich $Be^{\text{II}} = 39,92$ ($O = 16$).

Fast die gleiche Zahl, wie 1826 von Berzelius ge-

1) Pogg. Ann. 8, 187; Schweigg. J. 15, 296; Lehrb. III 1225.

funden war, ging aus den 1831 von T. Thomson¹⁾ publizierten Atomgewichtsbestimmungen hervor: $\overset{\text{II}}{\text{Be}} = 36$. Es zeigte sich jedoch bald, dass Werte für Beryllium wie 35,33, 39,92, 36 bedeutend zu hoch gefunden waren dadurch, dass bei der Analyse des Chlorides und Sulfates basische Salze vorgelegen hatten; so gibt auch später Berzelius selbst²⁾ diesen Irrtum zu und seiner im Jahre 1815 erhaltenen Zahl 9,77, sowie bald darauf dem von A w d e j e w³⁾ im Jahre 1842 ebenfalls durch Analyse des Sulfates erhaltenen Werte 9,25 den Vorzug. Gleichzeitig ausgeführte Analysen des Berylliumchlorides führten A w d e j e w⁴⁾ zu Resultaten, aus denen ein Atomgewicht von 10,64, beziehungsweise 9,14 und 9,22 folgte.

Ein ähnlicher Wert wurde 1855 von Debray⁵⁾ durch Analyse von Berylliumammoniumoxalat, nämlich $\overset{\text{II}}{\text{Be}} = 9,31$ (O = 15,96) oder $\overset{\text{II}}{\text{Be}} = 9,336$ (O = 16) gefunden. Auch Weeren⁶⁾ (1854), sowie im Jahre 1868 Klatzo⁷⁾ führten ausgedehnte Untersuchungen über das Aequivalent des Berylliums aus und fanden dasselbe durch Analyse des neutralen Sulfates gleich 4,615 oder $\overset{\text{II}}{\text{Be}} = 9,23$, also fast identisch mit der Jahrzehnte lang für zweiwertiges Beryllium angenommenen A w d e j e w'schen Zahl $\overset{\text{II}}{\text{Be}} = 9,25$.

Dieser Wert war fast ausnahmslos anerkannt, bis vor zehn Jahren L. F. Nilson und O. Petterson⁸⁾ eine abermalige Analyse des Sulfates auf das sorgfältigste ausführten

1) System of Chem. 7, Aufl. 1, 459.

3) Lehrb. d. Chem. 5. Aufl. 3, 1225.

2) Pogg. Ann. 56, 106.

4) Pogg. Ann. 56, 104.

5) Ann. de Chim. et de Phys. [3] 44, 37.

6) Pogg. Ann. 92, 91; Liebigs Ann. 92, 262; J. pr. Chem. 62, 301.

7) Dissert. d. med. Fakult. Dorpat 1868; Fres. Ztschr. 8, 523.

8) Oetvers. Ak. Förh. 1880, Nr. 6; Berl. Ber. 13, 1451.

und so zu dem Wert 9,102 ($O = 16$), beziehungsweise 9,081 ($O = 15,96$) gelangten. Bei diesen Bestimmungen wurde das neutrale Berylliumsulfat $Be\ SO_4 + 4\ H_2O$ durch heftiges Glühen in reine Beryllerde übergeführt und aus der Proportion $(S\ O_3 + 4\ H_2O) : Be\ O$ das Aequivalent des Oxydes berechnet. Berzelius, Awdejew, Weeren und Klatzo hatten dagegen die Menge Schwefelsäure, welche im neutralen Sulfat enthalten ist, stets als Bariumsulfat bestimmt, und es sieht W. Ostwald¹⁾ in der Eigenschaft des schwefelsauren Bariums, »ansehnliche Mengen gelöster Stoffe mitzureissen, von denen es kaum befreit werden kann«, den Grund dazu, dass die Versuche vor allem von Weeren und von Klatzo zu hohe Zahlen ergeben haben. Mit dieser Ueberlegung kann man wohl nicht einverstanden sein, denn wenn das Gewicht der in einem Sulfat vorhandenen Schwefelsäure durch Verunreinigungen des Bariumsulfates zu hoch gefunden würde, so ergibt die Berechnung kein zu hohes, sondern ein zu geringes Molekular-, beziehungsweise Atomgewicht. Denn es ist, um beim Beispiel der Analyse des Berylliumsulfates zu bleiben:

Molekulargewicht von

$$Be\ O = \frac{\text{Molekulargewicht von } SO_3 \times \text{gefundene Gramme } Be\ O}{\text{Gefundene Gramme } S\ O_3}$$

Eine einwurfsfreie Analyse der von Berzelius, Awdejew, Weeren und Klatzo zu den Aequivalentbestimmungen bereiteten Berylliumsulfate hätte daher wahrscheinlich zu noch höheren Werten als 9,25 geführt. Die Differenz zwischen dieser Zahl und dem von Nilson und Petterson gefundenen Werte 9,081 beträgt ungefähr zwei Prozent des Berylliumatomgewichtes selbst. Da nun die Beryllerde vermöge ihrer oben dargelegten schwachen Basizität

1) Lehrb. d. allgem. Chem. I, 53.

ausserordentlich zur Bildung basischer Salze geneigt ist, so kann durch Analyse von neutralem Sulfat, das vielleicht durch geringe Mengen von basischem, nicht aber von saurem Salz verunreinigt sein kann, das Atomgewicht des Berylliums nicht leicht zu niedrig gefunden werden. Schon diese Ueberlegung führt zu dem Schlusse, dass der geringste der für Beryllium ermittelten Werte 9,081 die grösste Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Doch ist der von Nilson und Petterson erhaltene Wert für Beryllium vielleicht auch deshalb kleiner, als die früher gefundenen Zahlen, weil diesen Autoren eine reinere Beryllerde zur Verfügung stand, als anderen Forschern. Fast jede, wenn auch geringe Verunreinigung einer Erde mit so niedrigem Aequivalent, wie es dem Berylliumoxyd zukommt, durch andere Erden muss das Aequivalent eben dieser Erde beträchtlich erhöhen. In den folgenden Zeilen ist gezeigt, wie selbst die nach den zur Darstellung reiner Beryllerde als beste bekannten Methoden, welche auch von Awdjew, Weeren und Klatzo benutzt wurden, zu einer Beryllerde führen, welche noch ein fremdes Oxyd beigemengt enthält, während ganz reine Beryllerde ein etwas geringeres Aequivalent, als das von L. F. Nilson und O. Petterson gefundene besitzt.

Darstellung der zu den Aequivalentbestimmungen benutzten reinen Beryllerde:

Bei allen früher ausgeführten Aequivalentbestimmungen des Berylliums waren zu den einzelnen Versuchen, entsprechend der Kostbarkeit des Materials, stets nur geringe Substanzmengen verwendet worden, so dass die Quantität der bei jedem Versuch erhaltenen Beryllerde 0,6 Gramm nicht überstieg. Um exaktere Werte zu erhalten, war es erforderlich, zumal bei Bestimmung eines so niedrigen Aequi-

valentes, wie es das Beryllium besitzt, auch grössere Mengen Substanz bei den einzelnen Bestimmungen zur Verwendung zu bringen. Zur Verfügung stand die zu den oben beschriebenen Versuchen benutzte, aus Leukophan gewonnene Beryllerde, sowie etwas Berylliumoxyd, welches aus dem Mineral Beryll stammte. Ferner waren durch die Freigebigkeit des Eilizabeth Thomson Science Fund vor ungefähr einem Jahre Herrn Professor Dr. G. Krüss Mittel zu Arbeiten über eine Reihe seltener Erden zur Disposition gestellt; die aus diesen Mitteln beschafften grösseren Quantitäten Gadolinit lieferten als Nebenprodukt beträchtliche Mengen von Beryllerde.

Der pulverisierte Gadolinit war zunächst wiederholt mit konzentrierter Salzsäure in der Wärme behandelt und so vollkommen zersetzt worden. Die von ungelöster Kieselsäure und Gangart abfiltrirte salzsaure Lösung war zur Gewinnung der seltenen Erden mit reichlichen Mengen von Oxalsäure versetzt und hierauf von den aus stark salzsaurer Lösung fällbaren Erdoxalaten abfiltrirt worden. Das Filtrat wurde mir freundlicher Weise zur Gewinnung der Beryllerde zur Verfügung gestellt und enthielt nach einer qualitativen Analyse ausser Alkalien und etwas Calcium beträchtliche Mengen von Cer und Eisen, letzteres vornehmlich in Form von Eisenchlorür, ausserdem wenig Aluminium und bedeutende Massen von Beryllium.

Zur Gewinnung der Beryllerde aus dieser Lösung wurde dieselbe mit viel Salpetersäure erwärmt und eingedampft; hierdurch wurde einerseits die überschüssige Oxalsäure zerstört, andererseits die vorhandenen Oxydulsalze des Eisens, welche die Eigenschaft der Berylliumverbindungen, in Ammoniak und kohlensaurem Ammon löslich zu sein, teilen, zu Ferrisalzen oxydiert. Nachdem diese konzentrierte Lösung

von unreinem Berylliumsalz mit Ammoniak gefällt war, wurde der Niederschlag in einem geräumigen Glaszylinder mit grossen Mengen einer konzentrierten Lösung von Ammoniumkarbonat, welche reichlich überschüssiges Ammoniak enthielt, versetzt und unter häufigem Umrühren zehn Tage lang digeriert. Dann wurde die über dem Niederschlag stehende berylliumhaltige Flüssigkeit abgehoben und filtriert, während der zurückbleibende Niederschlag noch einmal zehn Tage lang mit einer ammoniakhaltigen Ammoniumkarbonatlösung digeriert wurde. Nachdem auch diese Lösung abgesogen und filtriert worden war, wurde durch die beiden vereinigten ammoniakalischen und berylliumhaltigen Filtrate während vieler Stunden ein starker Luftstrom hindurchgesogen, wodurch auch die letzten Spuren von gelöstem Ferrohydroxyd in unlösliches Ferrioxydhydrat übergingen. Nach dem Filtrieren wurde in das Filtrat bis zur vollständigen Zersetzung des kohlensauren Ammons ein starker Dampfstrom eingeleitet und der dadurch entstandene Niederschlag von unreinem basischen Berylliumkarbonat nach der im ersten Abschnitt dieser Abhandlung beschriebenen Methode gereinigt. Nach viermaligen Lösen des basischen Salzes in Salzsäure, Digerieren mit kohlensaurem Ammon und Zersetzen der alkalischen Lösung durch Dampf hinterblieb ein schneeweisses basisches Berylliumkarbonat, in dem sich kein Eisen mehr nachweisen liess. Doch enthielt dieses Berylliumpräparat noch kleine Mengen von anderen seltenen Erden, welche durch Fällen der ursprünglichen salzsauren Lösung mit überschüssiger Oxalsäure nicht quantitativ ausgeschieden worden und beim viermaligen Reinigen der Beryllerde stets zusammen mit dieser in kohlensaurem Ammon in Lösung geblieben, beziehungsweise beim Einleiten des Dampfstromes gemeinschaftlich mit dem basischen Berylliumkarbonat ausgefallen waren.

Zur Entfernung dieser Beimengung wurde der zuletzt gewonnene schneeweisse Berylliumniederschlag abermals in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak neutralisiert und mit einem Ueberschuss von oxalsaurem Ammon versetzt. Hierauf wurde vorsichtig tropfenweise verdünnte Salzsäure hinzugefügt, bis der entstandene flockige Niederschlag von Berylliumoxalat eben gelöst war. Fast alle noch beigemengten seltenen Erden blieben jetzt als Oxalate¹⁾ ungelöst zurück, und nur minimale Spuren derselben waren auch jetzt noch ins Filtrat übergegangen. Zur Entfernung dieses letzten Restes wurde das Filtrat in eine Ammoniumkarbonatlösung eingeträufelt, welche nicht nur Ammoniak, sondern auch oxalsaures Ammon in reichlicher Menge enthielt. Jetzt blieben auch die letzten Spuren von seltenen Erden in Form von Oxalaten¹⁾ ungelöst, während das wasserklare, farblose Filtrat nach dem Zersetzen des kohlensauren Ammons durch Dampf ein schneeweisses basisches Berylliumkarbonat hinterliess, in dem sich nach den bekannten Reaktionen keine Spur eines Fremdkörpers mehr nachweisen liess. Durch Glühen dieses Berylliumpräparates wurde eine Beryllerde erhalten, die vollkommen mit der aus Leukophan oben gewonnenen Beryllerde identisch war; auch dieses Berylliumoxyd löste sich in konzentrierter Salzsäure mit hell grüngelber Farbe auf.

Diese Erscheinung, dass eine Lösung von reiner Beryllerde in Salzsäure überhaupt gefärbt war, musste auffallen. Denn die Oxyde aller Nachbarn des Berylliums im periodischen System der Elemente liefern mit konzentrierter

1) Diese Oxalate lieferten nach dem Verglühen eine gelbliche Erde, deren Nitrat ein Absorptionsspektrum besass, und nach diesem vornehmlich Erbium und weniger Didym enthielt; so waren die für Didym so charakteristischen Linien $D_1 \gamma = \lambda 579,2$ und $\lambda_1 575,4$ nicht sichtbar.

Salzsäure farblose Lösungen. Deshalb wurde versucht, eine Beryllerde zu gewinnen, welche, auch in grösserer Menge in konzentrierter Salzsäure gelöst, ebenfalls eine vollständig ungefärbte saure Chloridlösung liefert.

Zunächst wurde folgende Beobachtung gemacht: Fällte man die licht gelbgrün gefärbte Lösung der bisher als rein angenommenen Beryllerde in Salzsäure mit einem Ueberschuss von Boraxlösung und filtrierte den Niederschlag sofort, ohne denselben absitzen zu lassen, so bemerkte man, dass sich im Filtrat, wenn dasselbe nicht zu verdünnt war, nach einigen Stunden ein ganz geringer schneeweisser amorpher und sehr leichter Niederschlag bildete. Das zuvor abfiltrierte und ausgewaschene borsaure Beryllium löste sich in konzentrierter Salzsäure fast ohne jede Färbung; während die durch heftiges Glühen dieses Salzes entstandene Beryllerde mit konzentrierter Salzsäure noch eine farbige Lösung lieferte. Nachdem das Fällen der sauren Berylliumchloridlösung mit überschüssigem Borax und das sofortige Filtrieren und Auswaschen des gebildeten Niederschlages viermal wiederholt worden war, hinterblieb ein Berylliumborat, das sich in Salzsäure ohne jede bemerkbare Färbung löste, und das nach heftigem Glühen eine Beryllerde gab, welche mit konzentrierter Salzsäure eine sichtlich weniger als anfangs gefärbte Lösung lieferte. Durch häufig wiederholtes fraktioniertes Fällen als Berylliumborat und weiteres Verarbeiten stets nur der zuerst ausgefallenen Portionen schien ein Weg gegeben zu sein, um absolut reine Beryllerde zu erhalten; jedoch wurde dieser durch die grosse Schwierigkeit, das voluminöse borsaure Beryllium vollständig auszuwaschen, sehr erschwerte Weg nicht weiter verfolgt.

Es wurde nämlich eine Methode gefunden, welche das gewünschte Ziel weit bequemer und schneller erreichen liess.

Wie oben erwähnt, gab die schneeweisse, sich in Salzsäure lichtgelb lösende Beryllerde keine Reaktion auf Eisen; es entstand in einer Probe der farblosen Lösung des Berylliumhydroxyds in reinem Ammoniumkarbonat auf Zusatz von Schwefelammonium keine Fällung. Auch eine grosse Menge der alkalischen Berylliumlösung, welche etwa 50 gr Beryllerde enthielt, ergab, mit viel Schwefelammonium versetzt, in der Kälte nicht die geringste Fällung. Als aber die durch überschüssiges Ammoniumsulfid gelb gefärbte alkalische Lösung auf dem Wasserbade langsam erwärmt wurde, nahm sie bei etwa 40° eine grünliche Farbe an, doch war die Lösung scheinbar klar. Bei weiterem Erwärmen aber wich die grüne Färbung wieder der gelben des Schwefelammons, indes enthielt die Lösung jetzt kleine schwarze unlösliche Flocken. Die scheinbare Grünfärbung war also entstanden durch Ausscheidung eines geringen schwarzen Niederschlages, welcher, in feinster Verteilung in der gelben Lösung suspendiert, dieselbe grün gefärbt erscheinen liess. Das durch Abfiltrieren von der geringen schwarzen Fällung erhaltene Filtrat lieferte, nach dem Zersetzen des kohlensauren Ammons durch einen Dampfstrom, ein schneeweisses Berylliumkarbonat, dessen salzsaure Lösung jedoch noch etwas gefärbt war, wenn auch merklich weniger als vorher.

Um nun eine quantitative Ausscheidung des mit Schwefelammon in der Wärme entstehenden schwarzen Niederschlages zu ermöglichen, wurde obige Reinigungsmethode dahin modifiziert, dass die Lösung von Berylliumhydroxyd in reinem ammoniakhaltigen kohlensauren Ammon in grossen Kolben mit einem Ueberschuss von reinem Schwefelammonium versetzt, und darauf die Kolben mit Korken, welche ein Bunsen'sches Ventil trugen, fest verschlossen wurden; hierdurch wurde eine Oxydation des Ammoniumsulfids durch den

Sauerstoff der Luft verhütet. So verkorkt, wurde der Kolbeninhalt nach dem Umschütteln 24 Stunden lang stehen gelassen; bisweilen, doch nicht immer, trat dadurch schon eine geringe Ausscheidung weniger schwarzer Flocken ein. Nach dieser Frist wurde die Lösung, ohne zu filtrieren und ohne das Ventil zu entfernen, auf dem Wasserbade bis auf etwa 90° erwärmt, wodurch die Ausscheidung schwarzer Flöckchen sich merklich vermehrte. Die auf 90° erwärmte Lösung wurde schnell filtriert, denn es zeigte sich, dass bei weiterem Erwärmen keine fernere Ausscheidung der schwarzen Flocken¹⁾ mehr eintrat. In das Filtrat wurde nun ein starker Dampfstrom eingeleitet, bis die durch die Zersetzung des Ammoniumkarbonates auftretende Kohlensäureentwicklung beendet war. In diesem Moment war auch die Ausscheidung des basischen Berylliumkarbonates vollendet, denn die von demselben abfiltrierte Lösung schied nach anhaltendem Kochen nur noch etwas Schwefel, doch kein Karbonat mehr aus. Eine einmalige Anwendung dieser Methode genügt, um das sich mit gelbgrüner Farbe in konzentrierter Salzsäure lösende Berylliumoxyd auch von der letzten geringen Verunreinigung zu befreien. Denn es resultierte ein schneeweisses Berylliumkarbonat, das eine völlig ungefärbte Chloridlösung ergab; ebenso lieferte die aus diesem Karbonat durch starkes Glühen erhaltene Beryllerde, selbst in grosser Menge in konzentrierter Salzsäure gelöst, eine vollkommen ungefärbte, wasserklare Lösung. Von dieser ganz reinen Beryllerde wurden aus Leukophan, Gadolinit und Beryll zusammen 203 gr dargestellt.

1) Dieses schwarze Sulfid war nicht Schwefeleisen, denn die salzsaure Lösung derselben ergab nach der Oxydation und Neutralisation nicht die geringste Eisen-Rhodanreaktion, und lieferte mit Ammoniak ein weisses Hydroxyd.

Darstellung von reinem Berylliumsulfat und Aequivalentbestimmung des Berylliums.

Nachdem nunmehr das Beryllerdematerial in der zu den Atomgewichtsbestimmungen nötigen Reinheit vorlag, konnte mit den Bestimmungen des Berylliumäquivalentes begonnen werden. Als Methode der Aequivalentbestimmung wurde der schon von Nilson und Petterson¹⁾ benutzte Weg gewählt, nach welchem gewogene Mengen des neutralen wasserhaltigen Sulfates $\text{Be SO}_4 + 4 \text{ H}_2 \text{ O}$ direkt verglüht, die rückständige Beryllerde gewogen und aus dem Verhältnis ihres Gewichtes zu dem Gewichtsverlust $\text{SO}_3 + 4 \text{ H}_2 \text{ O}$ das Aequivalent der Beryllerde, und so auch dasjenige des Berylliums berechnet wurde. Diese Methode ist vortrefflich für genaue Bestimmungen des Berylliumäquivalentes geeignet, denn das Sulfat ist leicht ganz rein in schönen wasserklaren Krystallen zu erhalten, ist nicht hygroskopisch und lässt sich vollkommen genau abwägen. Dass dieses Salz, wie eine Reihe von anderen Sulfaten, bei Weissglut nicht alle Schwefelsäure verliert, und dass das zurückbleibende Oxyd noch Spuren von Säure zurückhält, ist nicht zu befürchten; denn die Beryllerde ist nach den in oben mitgeteilten Abschnitten enthaltenen Versuchen eine sehr schwache Basis. So verliert, wie gezeigt wurde, sogar Berylliumborat bei Weissglut alle Borsäure, um so leichter ist deshalb das Berylliumsulfat durch Glühen vollständig in Beryllerde überführbar.

Dass das bei gewöhnlicher Temperatur aus wässriger Lösung auskrystallisierte Berylliumsulfat wirklich vier Moleküle Krystallwasser enthält, haben Nilson und Petterson durch sorgfältige Analysen dieses Salzes festgestellt; eigene Beobachtungen bestätigten dieses, sowie, dass das Sulfat bei

1) Berl. Ber. 13, 1451; Oefrers. Ak. Förh. 1880, Nr. 6.

105° zwei Moleküle Wasser verliert und bei 250—260° in wasserfreies Sulfat übergeht. Denn eine vorläufige Bestimmung ergab folgende Werte:

Abgewogene Gramme Sulfat $\text{Be SO}_4 + 4 \text{ H}_2\text{O}$.	Nach dem Er- wärmen auf 105° gef. Gramme $\text{Be SO}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$.	Nach dem Er- hitzen auf 250° gef. Gramme Be SO_4 .	Nach dem Glühen gef. Gramme Be O .
21,3110	17,0015	12,6465	3,0370
Gefundene Prozente:	79,778	59,343	14,25
Berechnete Prozente ($\text{Be} = 9,2$)	79,69	59,38	14,226

Das zu der Probebestimmung verwendete Berylliumsulfat war dargestellt aus jener Beryllerde, welche nach oftmaliger Anwendung der im ersten Abschnitt dieser Arbeit beschriebenen Reinigungsmethode gewonnen wurde und sich in konzentrierter Salzsäure mit lichtgelber Farbe löste. Aus der angewandten Menge Berylliumsulfat und dem gefundenen Gewicht Beryllerde berechnet sich als Aequivalent des Berylliums der Wert 4,61 oder $\text{Be} = 9,22$. Es ist vielleicht kein Zufall, dass dieses noch etwas verunreinigte Berylliumsulfat als Atomgewicht für Beryllium denselben Wert lieferte, welchen die Aequivalentbestimmungen dieses Metalles von Awdejew, Weeren und Klatzo ergeben hatten.

Zur Darstellung eines völlig reinen Berylliumsulfates wurde die grösstmögliche Vorsicht aufgeboten, um möglichst auch die geringsten Spuren von Staub und anderen Verunreinigungen auszuschliessen; denn solche können, zumal bei Elementen mit niedrigen Aequivalenten, wie beim Beryllium, die Grösse des Atomgewichtes, welches sich aus den Ergebnissen der Analysen berechnet, verhältnismässig beträchtlich

beeinflussen. Es wurde deshalb die Darstellung des Sulfates selbst in einem ruhigen, separaten Zimmer vorgenommen; dasselbe erfüllte eine reine Luft, sodass man nicht Gefahr laufen konnte, ein Berylliumsulfat zu erhalten, welches eventuell durch Gegenwart von Ammoniakdämpfen Ammoniumsulfat in geringen Spuren hätte aufnehmen können.

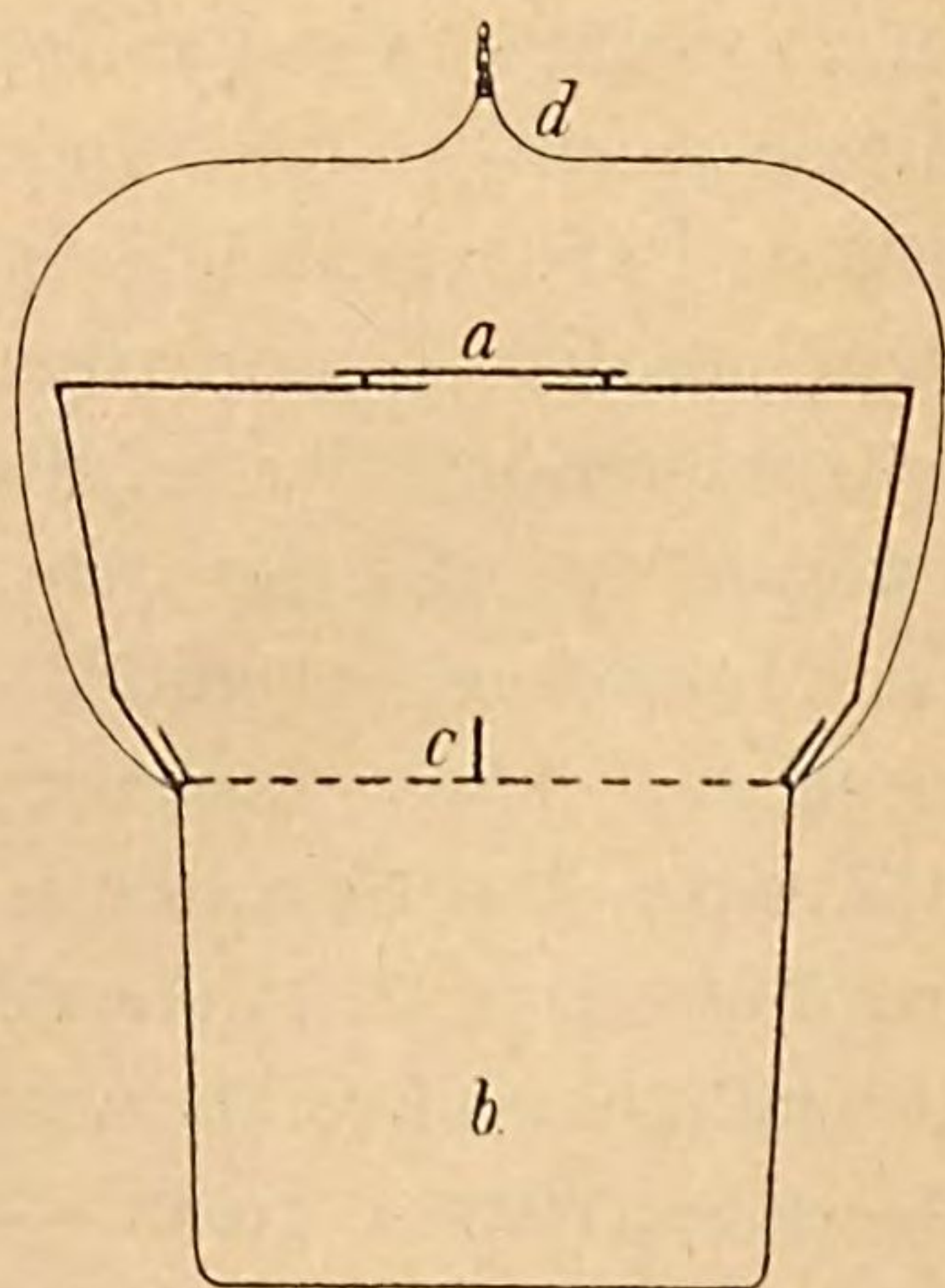
Da das Lösen von Berylliumoxyd in einer zur vollständigen Lösung nicht genügenden Menge reiner Schwefelsäure zu einem nicht krystallisierenden, basischen Sulfate führt, so wurde die vollkommen reine Beryllerde in überschüssiger Schwefelsäure gelöst und filtriert. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallausscheidung eingeengt und unter stetem Umrühren erkalten gelassen. Hierauf wurde das ausgeschiedene Krystallmehl wiederholt mit viel absolutem Alkohol dekantiert, auf einem Trichter gesammelt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen, bis das Filtrat keine Spur von Säure mehr enthielt. Das mittels der Saugpumpe möglichst vom anhaftenden Waschalkohol befreite Krystallmehl löste man dann in Platinschalen in Wasser, engte die Lösung abermals bis zur eben beginnenden Krystallausscheidung ein und liess unter Umrühren erkalten. Das gebildete Krystallmehl wurde auf einem Trichter abgesogen und mit wenig Wasser, in welchem das in der Schale zurückgebliebene Salz vorher gelöst war, ausgewaschen. Nachdem das Umkrystallisieren aus Wasser noch dreimal wiederholt war, wurde das zurückbleibende Salz wieder in Wasser gelöst, filtriert und in Platinschalen unter einer Glasglocke über konzentrierter Schwefelsäure eingeengt; das letzte Filtrat wurde ebenfalls unter einer Glocke über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt. In dieser Weise waren ungefähr 900 gr reinstes neutrales Berylliumsulfat zur Krystallisation in grösseren Platinschalen hingestellt.

Sobald sich der Boden der Schalen mit Kryställchen bedeckt hatte, wurde von diesen abfiltriert und das Filtrat in gleicher Weise krystallisiert. Das jetzt sich ausscheidende Salz wurde zu den Aequivalentbestimmungen benutzt, während die Mutterlauge des gewonnenen Sulfates zu den Rückständen gethan wurde. Ein solches fraktioniertes Krystallisieren und ausschliessliches Benutzen nur der mittleren Fraktionen hatte zum Zweck, einerseits leichter lösliche Sulfate und basische Salze anzuschliessen, andererseits die Sulfate von Spuren anderer in der Beryllerde etwa noch vorhandener seltener Erden, welche Sulfate in Wasser schwerer löslich sind als das schwefelsaure Beryllium, vollständig zu entfernen. Die so gewonnenen Krystallmassen von neutralem Berylliumsulfat bildeten prächtige, völlig durchsichtige, stark lichtbrechende Aggregate; dieselben wurden von der Mutterlauge getrennt und zwischen Fliesspapier, welches durch Reiben mit einem Achatpistill geglättet war, möglichst getrocknet. Hierauf wurden die harten, spröden Krystalle im Achatmörser zerdrückt und sehr fein zerrieben, das erhaltene Krystallpulver durch Pressen zwischen geglättetem Fliesspapier von etwa noch anhaftender Mutterlauge möglichst befreit und dann in Platinschalen unter Glocken über Phosphorpentoxyd gelegt. Hierdurch wurden dem Salze die letzten, von Spuren noch festgehaltener Mutterlauge herrührenden geringen Mengen von Feuchtigkeit entzogen; das Salz wurde wiederholt umgerührt, um neue Oberfläche zu bieten, tagtäglich gewogen und über Phosphorpentoxyd liegen gelassen, bis das Gewicht der Substanz nicht mehr abnahm und innerhalb eines Zeitraumes von mindestens drei Tage absolut konstant blieb. Jetzt lag reines, direkt zu den beabsichtigten Bestimmungen verwendbares Sulfat $\text{Be SO}_4 + 4 \text{ H}_2 \text{ O}$ vor.

Die Ueberführung dieses Salzes in Oxyd durch Glühen

erheischt Vorsicht, da bei zu lebhafter Zersetzung leicht ein Verstäuben der so leichten Beryllerde eintreten und auf diese Weise das Atomgewicht des Berylliums zu niedrig gefunden werden kann. Bei Anwendung geringer Mengen Substanz, wie sich deren Nilson und Petterson bedienten, ist diese Gefahr nicht gross, wohl aber, wenn, wie es in meiner Absicht stand, je 20 und mehr Gramm Sulfat bei den einzelnen Bestimmungen zersetzt werden. Das Volum der sich hierbei entwickelnden Wasser- und Schwefelsäuredämpfe ist beträchtlich, so dass besondere Platintiegel beschafft werden mussten, in denen die Zerlegung auch grösserer Mengen von Sulfat ohne jeglichen Verlust von Oxyd vorgenommen werden konnte.

Die Tiegel, welche im Durchschnitt nebenstehende Form



besaßen, waren ungefähr 5 cm hoch und mit einem gut schliessenden durchbohrten Deckel bedeckt; letzterer besass eine Oeffnung, welche durch ein am Deckel mittels Scharnier befestigtes drehbares Platinscheibchen *a* verschlossen werden konnte. Zunächst wurde in den unteren Teil des Tiegels *b*

das zu analysierende Sulfat gebracht und sorgfältig darauf geachtet, dass an den Wandungen des weiteren Teiles, sowie an der Stelle, an welcher sich der Tiegel verjüngt, keine Spur von Substanz haften blieb. Sodann wurde ein Platinscheibchen c, das in der Mitte einen Stiel zum Anfassen besass, vorsichtig in den Tiegel gelegt; dasselbe blieb, über der Substanz schwebend, an der verengten Stelle liegen und schloss sich mit seinen Formen eng an die Wandungen des Tiegels an. Diese Platinscheibe war sehr fein durchlöchert, so dass allerdings entweichende Gase dieselbe passieren, nicht aber geringe Mengen von Beryllerde durch dieselbe verstäuben konnten. Ein vorläufiger Versuch gab hierfür den Beleg.

In beschriebener Weise wurde der Platintiegel ¹⁾ mit ungefähr 20 gr. Berylliumsulfat beschickt, der Deckel aufgesetzt und durch Schieber a die Durchbohrung geschlossen. Hierauf wurde der Tiegel einen halben Tag auf 105° und dann unter allmählicher Steigerung der Temperatur einen halben Tag lang auf 255° erhitzt. Das wasserhaltige Sulfat war durch dieses vorsichtige Erhitzen vollkommen ruhig, und ohne sich zu blähen oder zu verstäuben, in wasserfreies Salz übergegangen. Dann erhitzte man mit zunächst kleiner Flamme vorsichtig und steigerte innerhalb einiger Stunden die Temperatur allmählich mehr und mehr bis zur Hitze eines Vierbrenners und schliesslich bis zum Glühen über dem Gebläse; die Erhitzung wurde so geleitet, dass zur Zeit stets nur geringe Mengen Schwefelsäuredämpfe entwichen. Als

1) Um den Tiegel, welcher verhältnissmässig grosse Dimensionen besass, bequem, und ohne den Deckel zu entfernen, aus dem Exsikator auf die Wage heben zu können, war derselbe an der verengten Stelle aussen mit einem Platindraht umwunden, dessen Enden sich oben zu einem Henkel d vereinten.

die Zersetzung des Sulfates fast beendet war, wurden die letzten dem Berylliumoxyd fester anhaftenden Mengen von Schwefelsäure verhältnismässig schnell ausgetrieben, indem unter Weissglühen der Substanz nach Zurückschieben des Schiebers a durch den Deckel ein stark mit Ammoniak beladener Luftstrom eingeleitet wurde, ein Verfahren, dessen Vorteile von G. Krüss und L. F. Nilson¹⁾ hervorgehoben und von C. Friedheim²⁾ bestätigt worden sind. So war in ziemlich kurzer Zeit auch aus grösseren Mengen Sulfat vollständig schwefelsäurefreie Beryllerde zu erhalten. Dieselbe wurde gewogen und hierauf eine gute Stunde bis zur Weissglut erhitzt, während abermals ein ziemlich schneller Ammoniakstrom in den Tiegel strich. Nach dem Erkalten zeigte eine fernere Wägung absolut das gleiche Gewicht für Tiegel und Berylliumoxyd wie zuerst an, woraus zu ersehen war, dass der durch a eingeleitete Gasstrom sich vermöge des feinen Siebes c ruhig über die Substanzmasse in b verbreitet hatte und nicht imstande gewesen war, geringe Mengen von Beryllerde mit fortzuführen. Nach Beendigung des Versuches und Oeffnen des Tiegels sah man auf der Oberfläche des blanken Siebes c, sowie an den Wandungen des weiteren Tiegelteiles nicht die kleinsten Staubteilchen von Berylliumoxyd liegen; es kann den Resultaten der unten mitgetheilten Bestimmungen, bei denen das Sulfat genau in oben beschriebener Weise in Oxyd übergeführt wurde, deshalb nicht der Vorwurf gemacht werden, dass sie durch Verlust an Beryllerde ein zu niedriges Atomgewicht für Beryllium ergeben hätten.

Nachdem so ein einwurfsfreier Weg zur Ueberführung auch grösserer Mengen von einem Berylliumsulfat $\text{Be SO}_4 +$

1) Berl. Ber. 20, 1682.

2) Berl. Ber. 23- 357.

4 H₂ O in Beryllerde zur Verfügung stand, wurde der zu den Bestimmungen zu benutzende Tiegel obiger Form zunächst eisenfrei gemacht. Bekanntlich enthält alles technische Platin, sowohl deutsches wie französisches, mehr oder weniger Eisen legiert. Zersetzt man in einem solchen Tiegel ein Sulfat, wie das schwefelsaure Beryllium, so wird durch die nascierende Schwefelsäure in der Hitze das Eisen angegriffen und durch weiteres Erhitzen des Tiegels nebst Inhalt bis zur Gewichtskonstanz, das ist bis zum Verjagen aller Schwefelsäure, in Eisenoxyd übergeführt. Es überzog sich deshalb die aus Sulfat im Platintiegel dargestellte Erde anfangs an den Flächen, mit welchen sie den Tiegel berührt hatte, mit einer dünnen rostbraunen Schicht von Eisenoxyd. Diese Schicht wurde immer heller und dünner, je häufiger eine solche Ueberführung von Sulfat in Oxyd wiederholt, beziehungsweise je weniger eisenhaltig das Platin des Tiegels wurde. Berücksichtigt man diese Erscheinungen nicht, so wird ein Teil des mit dem Platin legierten Eisens bei der Sulfatwägung als Eisen, bei der Oxydwägung als Eisenoxyd gewogen, weshalb der Glühverlust des Berylliumsulfates, das heisst der Gehalt von $\text{SO}_3 + 4 \text{H}_2 \text{O}$ zu klein, und somit auf diesem Wege das Aequivalent der Beryllerde zu hoch gefunden wird.

Um alles Eisen aus dem Tiegel zu entfernen, wurde derselbe mit reinem Salmiak bis an den Rand gefüllt und zur Rotglut erhitzt. Es sublimierte anfangs Eisenchloridhaltiger Salmiak, und nach oftmaligem Wiederholen dieses Verfahrens, bei welchem zuletzt chemisch reines, nach Stas dargestelltes Chlorammonium in Anwendung kam, konnte durch Sublimieren von Salmiak keine Spur Eisen mehr aus dem Tiegel entfernt werden. Doch gab derselbe auch jetzt noch, als Berylliumsulfat in ihm verglüht wurde, ganz

geringe Mengen von Eisenoxyd an die zurückbleibende Beryllerde ab. Die letzten Spuren des Eisens wurden aus dem Tiegel dadurch entfernt, dass chemisch reine entwässerte und pulverisierte schwefelsaure Thonerde in demselben durch heftigstes Glühen bis zu vollständigen Austreibung der Schwefelsäure zersetzt wurde. Erst als diese Operation fünf Mal wiederholt war, erwies sich der Tiegel als absolut rein. Da die Oberfläche desselben durch Entfernen des Eisens etwas angegriffen war, wurde der Tiegel frisch poliert und war nach dem Ausglühen jetzt geeignet zur Vornahme der Atomgewichtsbestimmungen,

Der Berylliumsulfat ist nun specifisch sehr leicht, und es nehmen daher ungefähr 20 gr. dieses Salzes ein beträchtliches Volumen ein. Der zur Ueberführung in Oxyd verwendete Tiegel musste deshalb verhältnismässig gross sein; derselbe fasste gut 75 Kubikcentimeter, wog jedoch mit Deckel und Sieb nur etwas über 37 gr. Um den Auftrieb desselben auszugleichen, hatte die Firma W. C. Heraeus in Hanau einen zweiten Tiegel von genau den gleichen Dimensionen und gleichem Gewicht geliefert. Nachdem der zu den Bestimmungen zu benützende Tiegel durch die oben mitgetheilte Behandlung etwas leichter geworden, wurde auch das Gewicht des anderen Tiegels etwas vermindert, bis beide Tiegel vollkommen gleich schwer waren. Bei den Bestimmungen wurde dann auf die eine Seite der Wage Tiegel und Sulfat, beziehungsweise Oxyd, auf die andere Seite der zweite Tiegel nebst Gewichten gesetzt: somit zeigten die aufgelegten Gewichtsstücke direkt das gesuchte Gewicht des Tiegelinhaltes an. Vor jeder Aequivalentbestimmung wurden die beiden Tiegel neu tariert.

Alle Wägungen wurden auf einer von M. Bekel verfertigten Wage ausgeführt. Dieselbe ist nach dem Bunge'schen

Prinzip gebaut, übertrifft infolge einiger wertvoller Verbesserungen die früheren Konstruktionen jedoch um bedeutendes. Der ebenfalls von M. Bekel¹⁾ stammende Gewichtssatz wies so geringe Schwankungen in den relativen Gewichtsverhältnissen der einzelnen Stücke auf, wie sie bisher an anderen Gewichtssätzen noch nicht beobachtet waren. Die geringen Fehler wurden nach sorgfältigster Anfertigung einer Korrektionstabelle unter Benützung dieser aus den Wägungsergebnissen eliminiert. Bei den Wägungen des Sulfats wie des Oxydes war die Durchbohrung des dicht anliegenden Deckels stets fest geschlossen; es war dieses zumal bei den Wägungen des Oxydes erforderlich, da dasselbe ausser Hygroskopizität eine grosse Neigung besitzt, Kohlensäure aus der Luft zu absorbieren. Deshalb befand sich in den Exsikkatoren wie in der Wage ausser Phosphor-pentoxyd auch festes Aetzkali; wurde diese Vorsicht nicht geübt, so konnte man das Gewicht der aus etwa 20 Gramm Sulfat erhaltenen Beryllerde eventuell bis zu mehreren Milligrammen zu hoch finden, wodurch in diesem Falle auch das berechnete Aequivalent des Berylliums zu gross ausfiel.

Unter Berücksichtigung dieser Vorsichtsmassregeln wurden folgende Bestimmungen ausgeführt:

(Siehe die Tabelle auf pag. 58.)

Hiernach ergibt sich ein Berylliumäquivalent von 4,523, das aus den Summenwerten der scheinbaren Gewichte für Berylliumsulfat und Beryllerde resultiert. Um diese scheinbaren Gewichte auf wirkliche Gewichte zu reduzieren, wurden die specifischen Gewichte des benutzten Sulfates, der nach den Analysen erhaltenen Beryllerde, und dasjenige der Legierung, aus welcher die Gewichte verfertigt waren, be-

1) Max Bekel, Werkstatt für Präcisionswagen, Hamburg.

stimmt, und zwar durch Wägen in wasserfreiem Benzol nach Auspumpen aller Luft aus den Substanzen.

Specifische Gewichtsbestimmung des neutralen Berylliumsulfates



Temperatur $10\frac{1}{2}^\circ$. Spezifisches Gewicht des Benzols 0,8781.

Gewicht des Berylliumsulfates in Luft . . 3,6477 Gramm.

Gewicht des Berylliumsulfates in Benzol . 1,7773 „

Gewicht des verdrängten Benzols . . . 1,8704 „

Spezifisches Gewicht des neutralen Berylliumsulfates = 1,7125.

Spezifische Gewichtsbestimmung der rückständigen

Beryllerde:

Temperatur $10\frac{1}{2}^\circ$ Spezifisches Gewicht des Benzols 0,8781.

Gewicht der Beryllerde in Luft . . . 1,2393 Gramm.

Gewicht der Beryllerde in Benzol . . . 0,8722 „

Gewicht des verdrängten Benzols . . . 0,3671 „

Spezifisches Gewicht der rückständigen Beryllerde = 2,9644.

Spezifische Gewichtsbestimmung der zu den Gewichtsstücken

verwendeten Metallegierung:

Temperatur 10° . Spezifisches Gewicht des Benzols 0,8781.

Stück der Legierung in Luft . . . 4,5661 Gramm.

Stück der Legierung in Wasser von 4° . 4,0351 „

Stück der Legierung in Benzol . . . 4,0998 „

Gewicht des verdrängten Wassers von 4° 0,5310 „

Gewicht des verdrängten Benzols . . . 0,4663 „

Spezifisches Gewicht der Metallegierung = 8,6.

Unter Berücksichtigung dieser specifischen Gewichte ergab sich, dass, ausgedrückt in wirklichen Gewichten, 93,46369 Gramm Berylliumsulfat 13,22198 Gramm Beryllerde lieferten und somit einen Verlust von 80,24171 Gramm $\text{SO}_3 + 4 \text{H}_2 \text{O}$ erlitten; aus diesen Werten berechnet sich ein Berylliumäquivalent von 4,518 ($\text{O} = 7,98$). Diese Zahl ist um nur 0,005 Einheiten geringer als das aus den

scheinbaren Gewichten gefundene Aequivalent 4,523, während der erhaltene Minimalwert 4,505 betrug; demnach erscheint ohne weiteres eine Reduktion der gefundenen Gewichte auf den luftleeren Raum nicht erforderlich zu sein.

Betrachtet man indess die Resultate der einzelnen in obiger Tabelle mitgeteilten Aequivalentbestimmungen, so sieht man, dass die dreimal umkrystallisierten Beryllium-sulfate ein höheres, die viermal umkrystallisierten Sulfate ein niedrigeres Aequivalent als den Mittelwert 4,523 ergeben. Das wiederholte Umkrystallisieren des Beryllium-sulfates aus Wasser hatte ja den Zweck, das Salz von letzten Spuren anderer Erdsulfate mit höheren Aequivalenten vollständig zu befreien; dieses ist wohl vollkommener, als nach dreimaliger Umkrystallisation, bei den viermal umkrystallisierten Sulfaten erreicht. Diese lieferten die Aequivalente:

Nummer des	Gef. Aequivalente
Versuchs:	(O = 7,98):
III.	4,518
IV.	4,505
V.	4,527
Mittel:	4,517.

Dieser Mittelwert würde nach Reduktion der Gewichte auf den luftleeren Raum ein Berylliumäquivalent von 4,512 ergeben; da jedoch auch diese Zahl noch grösser ist, als der gefundene Minimalwert 4,505, so ist eine solche Korrektur nicht erforderlich, weil der Einfluss derselben innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler liegt. Als wahrscheinlichster Wert für das Aequivalent des Berylliums ist deshalb die Zahl 4,517 anzunehmen, und es ergibt sich hieraus

das Atomgewicht des zweiwertigen Berylliums = 9,034.

Es ist dieser Wert etwas geringer, als die von Nilson und Petterson gefundene Zahl 9,081, und beträchtlich kleiner, als der früher stets gebräuchliche Awd e j e w'sche Wert 9,25. Diese letztere Zahl ist entschieden unrichtig, und da, worauf schon oben hingewiesen wurde, bei der angewandten Aequivalentbestimmungsmethode alle Versuchsfehler in dem Sinne wirken, dass das Aequivalent des Berylliums nicht leicht zu niedrig gefunden werden kann, so ist wohl ohne Bedenken die Zahl 9,034 als wirkliches Atomgewicht des Berylliums anzusehen. Dieselbe ergibt sich unter der Voraussetzung, dass $O = 15,96$ ist; setzt man Sauerstoff $= 16$, so berechnet sich für Beryllium ein Atomgewicht von 9,0566.

Anhang.

Im Anschluss an die oben mitgeteilten Arbeiten über das Beryllium wurden eine Reihe anderer Untersuchungen ausgeführt, die zum Teil auch schon abgeschlossen sind, und deren Resultate im folgenden mitgeteilt seien.

1. Darstellung vollständig bromfreien Bromwasserstoffs.

Bei Versuchen über krystallisiertes Berylliumbromid war es für die vorliegenden Zwecke erforderlich, absolut bromfreien Bromwasserstoff zur Verfügung zu haben; denn das Bromberyllium sollte aus metallischem Beryllium und Bromwasserstoff in Platinröhren dargestellt werden. Zur Erzeugung eines solchen absolut bromfreien Gases wurden alle zur Gewinnung reiner Bromwasserstoffsäure in den Lehrbüchern wie im Gmelin-Kraut vorgeschlagenen Methoden zur Anwendung gebracht; es zeigte sich, dass keine derselben vollständig befriedigende Resultate lieferte. auch nicht das Leiten des Gasstromes durch eine Reihe von Flaschen welche mit feuchtem amorphen Phosphor gefüllt waren. Allerdings resultiert auf diesem Wege nach dem Trocknen ein

scheinbar völlig ungefärbtes Gas, das jedoch immer noch Spuren von freiem Brom enthielt; denn eine mit Stärke versetzte, vor Licht geschützte Jodkaliumlösung wurde augenblicklich durch dieses Gas noch gebläut.

Es wurde deshalb anderweitig versucht, das erzeugte bromhaltige Bromwasserstoffgas völlig vom Brom zu befreien. Das Leiten des Gasstromes durch metallisches Quecksilber führte nicht zum Ziele, da durch Bildung von Quecksilberbromür allerdings Brom absorbiert, aber das Rohr allmählich verstopft und die Leitung unterbrochen wurde. Als der Strom von bromhaltigen Bromwasserstoff ferner durch eine konzentrierte Lösung von gelbem Blutlaugensalz geleitet wurde, ward zwar alles freie Brom, gleichzeitig aber auch viel Bromwasserstoff absorbiert und hierdurch unlösliche Ferrocyanwasserstoffsäure ausgeschieden, welche Ausscheidung bald die Leitung unterbrach.

Ein Rohr, das mit pulverisiertem, durch Erhitzen im Kohlensäurestrom von allem Wasser befreitem Eisenvitriol gefüllt war, schien bessere Dienste zu leisten; denn dasselbe absorbierte anfangs alles Brom, liess aber den Bromwasserstoff unzersetzt hindurch. Zur Erzeugung eines stundenlang andauernden bromfreien Gasstromes ist diese Methode nicht geeignet; denn nach einiger Zeit wird nicht mehr alles Brom vom Eisenvitriol zurückgehalten. Zur Erzeugung von kurzen Strömen reinen Bromwasserstoffs eignet sich dieser Weg gut; auch kann man den bromhaltigen Eisenvitriol durch Erhitzen im Kohlensäurestrom leicht wieder von allem Brom befreien, und das Rohr dadurch abermals zur Aufnahme neuer Brommengen geeignet machen.

Folgende Beobachtungen führten zu einer noch besseren Methode, durch deren Anwendung man einen anhaltenden Strom reiner bromfreier Bromwasserstoffsäure erhalten kann.

Als der bromhaltige Strom durch eine mit Eisenbromür gefüllte Waschflasche geleitet wurde, blieb in derselben alles freie Brom unter Bildung von Eisenbromid zurück, zugleich aber auch ein Teil des Bromwasserstoffs. Dadurch wurde das wasserlösliche Eisenbromür, welches in konzentrierter Bromwasserstoffsäure unlöslich ist, abgeschieden, was ein Verstopfen der Leitung zur Folge hatte. Da sich aber die Neigung des Eisenbromürs, Brom aufzunehmen, als eine sehr energische erwiesen hatte, wurde der Gasstrom, welchem durch vier kleine mit feuchtem rotem Phosphor gefüllte Fläschchen das meiste freie Brom vorher entzogen war, durch zwei Waschflaschen mit Eisenbromürlösung in der Weise geleitet, dass sich die Enden der Leitungsrohre dicht über der Oberfläche des Ferrobromids befanden. Dadurch kam das letztere mit dem noch schwach bromhaltigen Bromwasserstoff in genügende Berührung, so dass alles freie Brom aufgenommen wurde. Der gleichzeitig zum Teil absorbierte Bromwasserstoff bewirkte eine Ausscheidung von festem Eisenbromür, welches in der Lösung zu Boden sank; doch auch, als der ganze Inhalt der Waschflaschen erstarrt war, wurde die Absorption des freien Broms nicht geringer, während nunmehr aller Bromwasserstoff ungehindert hindurchging. Die zu diesem Verfahren nötigen Mengen von Eisenbromür sind leicht zu erhalten, indem man in wässriger bromhaltiger Bromwasserstoffsäure Eisenfeilspähne in Flaschen, löst welche durch ein Bunsen'sches Ventil verschlossen sind. Auch das schon einmal benutzte, teilweise oxydierte Eisenbromür kann leicht durch Eisenfeilspähne wieder reduziert werden.

Indem man Brom auf feuchten roten Phosphor tropfen und den entweichenden bromhaltigen Bromwasserstoffstrom zunächst durch eine Reihe von Flaschen mit feuchtem amorphen Phosphor und dann über Eisenbromür streichen lässt,

kann man einen langandauernden regelmässigen Strom von absolut bromfreiem Bromwasserstoff erhalten. Auch nach Stunden enthielt das aus dem Apparat austretende Gas keine Spur von freiem Brom; denn als dasselbe nahezu eine halbe Stunde lang durch eine Jodkaliumlösung geleitet ward, welche Stärke enthielt und vor Licht geschützt war, zeigte sich in derselben auch keine Spur einer durch ausgeschiedenes Jod hervorgerufenen Blaufärbung.

2. Zur spektrokolorimetrischen Eisen-, beziehungsweise Rhodanbestimmung.

Während der oben mitgetheilten Arbeiten über das Beryllium ergab sich die Aufgabe, geringe Mengen von Eisenoxyd quantitativ neben Beryllerde zu bestimmen. Die vollständige Scheidung dieser beiden Körper bietet einige Schwierigkeiten dar; denn selbst, wenn man die gemischten Hydroxyde mit Ammoniumkarbonat und Ammoniak behandelt, geht leicht etwas Beryllerde mit dem Eisen in den Niederschlag über, oder es bleiben geringe Mengen von Eisen zusammen mit dem Beryllium im kohlensauren Ammonium gelöst, je nachdem man zu lange oder zu kurze Zeit die Hydroxyde mit der ammoniakalischen Flüssigkeit digeriert. Eine genauere und vor allem schneller ausführbare Bestimmungsmethode für Eisen neben Beryllium hoffte man durch spektrokolorimetrische Bestimmung des Eisens neben den farblosen Salzen des Berylliums erhalten zu können.

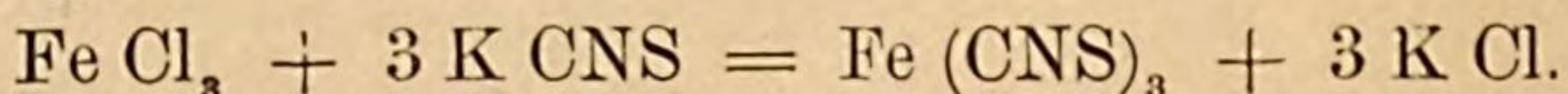
Es war mir nämlich bekannt, das K. v. Vierordt¹⁾ zur quantitativen Bestimmung des Schwefelcyankaliumgehaltes im Speichel die Messung des entsprechenden Eisenrhodanidspektrums vorgeschlagen hat, indem er sich auf die zuvor schon von ihm ermittelten »Absorptionsverhältnisse« des

1) Die Anwendung des Spektralapparates, Tübingen 1873, p. 146.

Eisenrhodanides stützte. Bekanntlich gestattet uns die quantitative Spektralanalyse, durch Ermittlung des Extinktionskoeffizienten (E) in bestimmten Regionen des Spektrums von Lösungen, deren (Licht-) »Absorptionsverhältnisse« (A) bekannt sind, die Concentrationen (C) der untersuchten Flüssigkeiten zu bestimmen; denn es ist

$$E \cdot A = C.$$

Hieraus folgt, dass unter Benutzung der Vierordt'schen Konstanten A für Eisenrhodanid es umgekehrt auch möglich sei, geringe Mengen von Eisen, eventuell neben Beryllium, als Rhodanid spektrokolorimetrisch zu bestimmen. Einige Versuche, welche mit eisenhaltigen Berylliumverbindungen ausgeführt wurden, ergaben derart eigentümliche Resultate, dass man sich veranlasst sah, die Absorptionskonstanten des Eisenrhodanides neu zu ermitteln. Es gelang nicht, dieselben oder annähernd gleiche Werte wie K. v. Vierordt für das Absorptionsspektrum dieses Körpers zu finden, denn die Reaktion zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden verläuft anders, als gewöhnlich angenommen wird. Es heisst, dass sich beim Zusatz eines löslichen Rhodanides zu einer Ferrisalzlösung Ferrirhodanid¹⁾ bilde, entsprechend der Gleichung:



Auch die spektrokolorimetrischen Versuche von K. v. Vierordt führten zu dem Schluss, »dass die Absorption für Spektralfarben alsdann ihr Ende, das heisst ihr Maximum erreichte«, wenn zu einer Ferrisalzlösung Rhodankalium im molekularen Verhältnis von 1 : 3 hinzugesetzt war. Durch die unerklärlichen Resultate meiner spektrokolorimetrischen Eisenbestimmungen veranlasst, prüfte ich auch diese Voraus-

1) Siehe die Lehrbücher: Gmelin-Kraut III, 315; H. E. Roscoë und Schorlemmer, p. 522; Graham-Otto, 4. Aufl., II 2, p. 1061.

setzung auf ihre Richtigkeit und beobachtete in den Spektren von neutraler Ferrichloridlösung, welche systematisch mit mehr und mehr Rhodanid versetzt wurde, die »übrig bleibenden Lichtstärken«, beziehungsweise Extinktionskoeffizienten. Gemessen wurde nach der Vierordt'schen Methode mit einem Universalspektralapparat¹⁾, und zwar in der Spektralregion λ 589,2 — λ_1 583,7. Als neutrale Ferrichloridlösung diente eine solche, enthaltend in 1 ccm 0,00301 gr Eisen, und als Rhodanid eine Schwefelcyankaliumlösung, enthaltend 0,01564 gr Rhodankalium in 1 ccm. Diese Lösungen besaßen einen derartigen Gehalt, dass beim Versetzen von 1 ccm Eisenchlorid mit 1 ccm Rhodankaliumlösung genau 3 Molekel Rhodankalium mit 1 Molekel Eisenchlorid in Reaktion treten konnten. Wie diese Reaktion, besonders bei weiterem Zusatz von Rhodanid zum Ferrisalz, verlief, ist aus folgender Tabelle ersichtlich.

(Siehe Tabelle I auf pag. 68.)

Die übrigbleibenden Lichtstärken nehmen ab, beziehungsweise die Extinktionskoeffizienten zu, bis eine Molekel Ferrichlorid mit genau zwölf Molekeln (= vier Volumina) Rhodankalium versetzt ist. Da nach den bis dahin bekannten Thatsachen die bei dieser Reaktion entstehende rotgefärbte Verbindung Ferrirhodanid ist, so erschien es nach obigem Versuch zunächst auffällig, dass zu der vollständigen Bildung dieser Verbindung aus einer gegebenen Menge Eisenchlorid ein Ueberschuss von genau neun Molekülen Rhodankalium erforderlich war. Eine mögliche Erklärung war allerdings die, dass nach dem Zusatz von drei Molekeln Rhodankalium zu einer Molekel Ferrichlorid sich neben Ferrirhodanid noch unzersetztes Ferrichlorid und neben Chlorkalium noch Kaliumrhodanid in Lösung befände. Die auffällige Thatsache war

1) G. Krüss, Berl. Ber. 19, 2739.

Tabelle I.

Es wurden ccm Fe Cl ₃ -Lösung (1 ccm == 1 Molekel)	versetzt mit Kubikcentimetern		Uebrig- bleibende Lichtstärke	Extinktions- Koëffizient
	KCNS-Lösung (1 ccm == 3 Mo- lekel)	Wasser		
1	1	18	0,50	0,30103
1	1,5	17,5	0,37	0,43180
1	1,6	17,4	0,34	0,46853
1	1,7	17,3	0,315	0,50169
1	1,8	17,2	0,28	0,55285
1	1,9	17,1	0,26	0,58503
1	2	17	0,245	0,61084
1	2,1	16,9	0,24	0,61979
1	3	16	0,13	0,88606
1	3,1	15,9	0,12	0,92082
1	3,2	15,8	0,115	0,93931
1	3,3	15,7	0,11	0,95861
1	3,4	15,6	0,105	0,97882
1	3,5	15,5	0,10	1,00000
1	3,6	15,4	0,098	1,00878
1	3,7	15,3	0,095	1,02228
1	3,8	15,2	0,090	1,04576
1	3,9	15,1	0,088	1,05552
1	4	15	0,085	1,07059
1	4,1	14,9	0,085	1,07059
1	5	14	0,085	1,07059
1	8	11	0,085	1,07059

jedoch vorhanden, dass genau nach dem Zusatz einer ganzen Molekelzahl (zwölf) von Rhodankalium zu einer Molekel Ferrichlorid die Bildung der rotgefärbten Eisenrhodanid-
verbindung beendet war; dieses veranlasste mich, weitere
Versuche anzustellen.

Um die Bedingungen beim Versetzen von Ferrichlorid mit einem löslichen Rhodanid zu verändern, wurde anstatt des Schwefelcyankaliums Rhodanammonium verwendet, und zwar in einer Lösung, enthaltend 0,006 00096 gr in Kubikcentimeter. Diese wurde systematisch zu einer neutralen Ferrichloridlösung (1 ccm = 0,00147392 gr Eisen) gesetzt, wobei wiederum die Konzentrationen der beiden Flüssigkeiten so gewählt waren, dass beim Versetzen von 1 Volum Eisenchlorid mit 1 Volum Rhodanammonlösung 1 Molekel Chlorid mit 3 Molekeln Rhodanid in Reaktion treten konnten.

Tabelle II.

Es wurden ccm Fe Cl ₃ -Lösung (1 ccm = 1 Molekel)	versetzt mit Kubikcentimetern		Uebrig- bleibende Lichtstärke ¹⁾	Extinktions- Koëffizient
	NH ₄ CNS-Lösung (1 ccm = 3 Molekel)	Wasser		
1	0,5	8,5	0,44	0,35655
1	1	8	0,25	0,60206
1	2	7	0,14	0,85388
1	3	6	0,09	1,04576
1	3,9	5,1	0,04	1,39794
1	4	5	0,035	1,45594
1	4,1	4,9	0,035	1,45594
1	5	4	0,035	1,45594

Fernerhin wurde anstatt des neutralen Ferrichlorides Eisenammoniakalaun mit Rhodankalium versetzt.

Angewandte Lösungen:

1 ccm Eisenammoniakalaunlösung = 0,0011618 gr Eisen = 1 Molekel.

1 ccm Rhodankaliumlösung = 0,00603735 gr Rhodankalium = 3 Molekel.

(Siehe Tabelle III auf pag. 70.)

1) Beobachtet in der Region λ 589, 2 — λ , 583, 7.

Tabelle III.

Es wurden ccm $\text{Fe NH}_4 (\text{SO}_4)_2$ - Lösung (1 ccm = 1 Molekel)	versetzt mit Kubikcentimetern		Uebrig- bleibende Lichtstärke ¹⁾	Extinktions- Koeffizient
	KCNS-Lösung (1 ccm = 3 Mo- lekel)	Wasser		
1	1	8	0,42	0,37676
1	2	7	0,17	0,76956
1	3	6	0,09	1,04576
1	3,9	5,1	0,05	1,30103
1	4	5	0,045	1,34679
1	4,1	4,9	0,045	1,34679
1	5	4	0,045	1,34679

Unter wechselnden Versuchsbedingungen bedurfte es also stets eines Zusatzes von genau zwölf Molekeln Rhodanid zu einer Molekel Ferrisalz, um die Bildung der kirschroten Eisenrhodanverbindung zu beenden; hieraus konnte man folgern, dass sich bei der Einwirkung von überschüssigem Rhodankalium auf Ferrichlorid nicht Eisenrhodanid, sondern ein gefärbtes Kaliumeisenrhodanid bildet. Dass dieser Schluss richtig ist, zeigen die in einem folgenden kurzen Abschnitt gemachten Mitteilungen über Eisendoppelrhodanide.

Was speziell die spektrokolorimetrische Eisen-, beziehungsweise Rhodan-Bestimmung anbetrifft, so geht aus obigen Beobachtungen hervor, dass die Vierordt'schen Konstanten A schon deshalb zur Gehaltsbestimmung von Eisen oder Rhodan nicht verwendbar sind, weil dieselben unter der Voraussetzung berechnet wurden, dass bei obiger Reaktion stets Ferrirhodanid entstehe. Da dieses nicht zutrifft und nach obigen Beobachtungen, wie nach unten fol-

¹⁾ Beobachtet in der Region λ 589,2 — λ_1 583,7.

gendem Abschnitt sich hierbei ein rotes Doppelsalz von der Formel $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9\text{KCNS}$ bildet, so wurden aus den beobachteten Extinktionskoeffizienten (E) und dem bekannten Gehalt der Eisenlösungen (C) die Konstanten $A = \frac{C}{E}$ unter Zugrundelegung dieser Doppelsalzformel neu berechnet. Unter Benutzung dieser Konstanten wurden bei den einzelnen Bestimmungen etwas wahrscheinlichere Werte, jedoch immerhin noch sehr schwankende Resultate erhalten. Weitere Versuche erwiesen, dass der Grund hierzu in der leichten Zersetzlichkeit des Eisendoppelrhodanides durch Wasser, Säuren und Salze liegt. Die folgende Tabelle IV zeigt, in welchem Grade die kirschrote Eisenrhodanverbindung beim Zusatz der genannten Zersetzungsmittel zersetzt wird; es ist dieses aus der Grösse der beobachteten Extinktionskoeffizienten ersichtlich, die ja ein Masstab sind für die Menge der vorhandenen gefärbten Substanz.

Angewandte Lösungen:

1 ccm Ferrichlorid = 0,00301 gr Eisen = 1 Molekel.

1 ccm Kaliumrhodanid = 0,01564 gr Rhodankalium = 3 Molekel.

(Siehe Tabelle IV auf Seite 72.)

Am auffallendsten ist die Zersetzung des Eisendoppelrhodanides durch Wasser, indem in verdünnterer Lösung das ursprünglich vorhandene Eisensalz (z. B. Eisenchlorid) zum Teil zurückgebildet wird. Dadurch, dass die Eisenrhodanidverbindung viel stärker gefärbt ist und ein stärkeres Lichtabsorptionsvermögen besitzt, als z. B. Eisenchlorid, wird beim Entstehen des letzteren beim Verdünnen der Flüssigkeit der Extinktionskoeffizient des Eisendoppelrhodanides mehr erniedrigt, als es dem Verdünnungsgrade entsprechen sollte.

Tabelle IV.

Es wurden ccm FeCl ₃ - Lösung (1 ccm = 1 Molekel)	versetzt mit ccm		versetzt mit	Uebrig- bleibende Licht- stärke ¹⁾	Extinkti- onskoeffi- zient
	KCNS-Lös- ung (1 ccm = 3 Mol.)	Wasser			
1	4	15	—	0,085	1,07059
1	4	14½	½ ccm HCl ²⁾	0,090	1,04576
1	4	14	1 „ „	0,100	1,00000
1	4	13	2 „ „	0,110	0,95861
1	4	12	3 „ „	0,110	0,95861
1	4	10	5 „ „	0,110	0,95861
1	4	5	10 „ „	0,110	0,95861
1	4	1	14 „ „	0,260	0,58503
1	4	—	15 „ „	0,530	0,27573
1	4	15	0,75 gr NH ₄ Cl	0,340	0,46853
1	4	15	2 gr NH ₄ Cl	0,420	0,37676
1	4	15	1 gr Na Cl ³⁾	0,340	0,46853

Angewandte Lösungen :

1 ccm Ferrichlorid = 0,00301 gr Eisen = 1 Molekel.

1 ccm Kaliumrhodanid = 0,01564 gr Rhodankalium = 3 Molekel.

1 ccm Ferrichlorid = 0,00147392 gr Eisen = 1 Molekel.

1 ccm Ammonrhodanid = 0,00600096 gr Rhodanammon = 3 Molekel.

1 ccm Eisenammonalaun = 0,0011618 gr Eisen = 1 Molekel.

1 ccm Kaliumrhodanid = 0,00603735 gr Rhodankalium = 3 Molekel.

¹⁾ Beobachtet in der Region λ 589,2 — λ_1 583,7.

²⁾ Die Salzsäure hatte das spezifische Gewicht 1,124.

³⁾ Eine sofort auftretende leichte Trübung machte weitere spektroskopische Versuche unter Zusatz von Chlornatrium unmöglich.

Tabelle V.

Es wurden ccm Eisensalzlösung (1 ccm = 1 Molekel)	versetzt mit ccm		Uebrig- bleibende Licht- stärke ¹⁾	Extinktions- koeffizient
	Rhodansalz- lösung (1 ccm = 3 Mo- lekel)	Wasser		
1 Fe Cl ₃	4 KCNS	15	0,085	1,07059
1 „	4 „	35	0,435	0,36152
1 Fe Cl ₃	4 (NH ₄) CNS	5	0,035	1,45594
1 „	4 „	15	0,340	0,46853
1 Fe NH ₄ (SO ₄) 2 + 12 H ₂ O	4 KCNS	5	0,045	1,34679
1 „ „ „	4 „	15	0,300	0,52288
1 „ „ „	4 „	25	0,460	0,33725
1 „ „ „	4 „	35	0,660	0,18046
1 „ „ „	4 „	45	0,800	0,09691

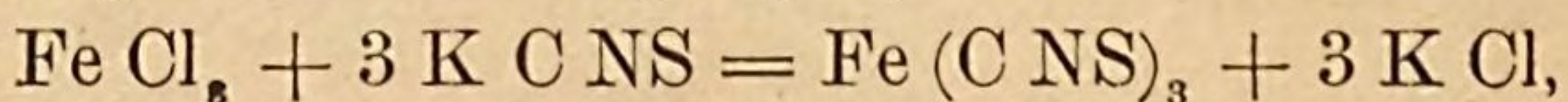
Die Extinktionskoeffizienten der Eisenrhodanidverbindung verhalten sich bei verschiedenen Konzentrationen der Lösungen also nicht proportional den Konzentrationen, woraus folgt, dass bei den starken Verdünnungen, bei welchen man infolge der intensiven Farbe des Eisendoppelrhodanides zu arbeiten gezwungen ist, letzteres durch Wasser teilweise zersetzt wird, das Lichtabsorptionsvermögen dieser Verbindung also nicht direkt verwendbar ist für spektrokolorimetrische Eisen- oder Rhodan-Bestimmungen. Die im K. v. Vierordt'schen Werke: »Die Anwendung des Spectralapparates, Tübingen 1873«, pag. 63 enthaltenen Messungen des Eisenrhodanidspektrums sind demnach wohl nicht zutreffend; die Extinktionskoeffizienten verhalten sich auch bei den von Vierordt verwandten Konzentrationen stark abweichend von dem Verhältnis der Konzentrationen der angewandten Lösungen.

¹⁾ Beobachtet in der Region λ 589,2 — λ_1 583,7.

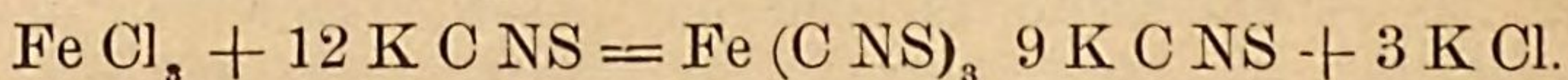
Unter Benutzung der Eisenrhodanreaktion ist demnach eine spektrokolorimetrische Eisen- oder Rhodan-Bestimmung bis jetzt nicht ausführbar, denn das „Absorptionsverhältnis“ A ist keine konstante Grösse; hiernach sind auch die Resultate der unter Benutzung des Vierordt'schen Wertes A (für das sogenannte Eisenrhodanid) ausgeführten spektrokolorimetrischen Rhodanbestimmungen im menschlichen Speichel nicht zutreffend.

3. Darstellung von Eisendoppelrhodaniden,

Die Versuche, Eisen als Rhodanid auf spektrokolorimetrischem Wege quantitativ zu bestimmen, hatten nach obigem Abschnitt gezeigt, dass beim Versetzen von Ferrisalzlösungen mit nicht zu geringen Mengen Rhodankalium nicht Ferrirhodanid, sondern ein Doppelsalz, wahrscheinlich von der Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9 \text{K C NS}$, entsteht. Da beim Prüfen auf geringe Mengen von Eisen stets ein Ueberschuss von Rhodankalium anzuwenden ist, um die Rhodanfärbung sicher zu erhalten, so schien diese so oft benützte Reaktion nicht, wie gewöhnlich ausgelegt:¹⁾



sondern etwa in folgender Weise zu verlaufen:



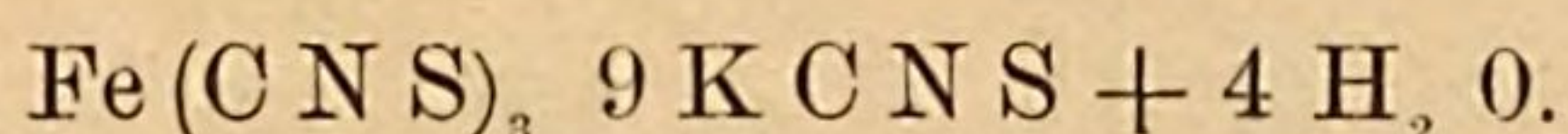
Einige Versuche zeigten, dass dieses in der That der Fall ist; denn es konnten aus wässerigen Lösungen von Ferrisalzen und Rhodanalkalien verschiedene Eisendoppelrhodanide von konstanter Zusammensetzung durch Krystallisation erhalten werden, nicht aber das freie Ferrirhodanid.

Man stellt diese Eisendoppelrhodanide am besten in folgender Weise dar: Zu einer bekannten Menge frisch ge-

1) Siehe die Lehrbücher von Gmelin-Kraut III, 315; E. E. Roscoe und Schorlemmer, p. 522; Graham-Otto, 4. Aufl., II 2, p. 1061.

fällten, vollständig ausgewaschenen Eisenhydroxydes setzt man unter Umrühren so lange wässrige Rhodanwasserstoffsäure, bis eben alles gelöst ist, wobei eine neutrale Lösung von reinem Eisenrhodanid resultiert. Zu dieser Lösung fügt man eine bestimmte Menge einer titrierten Rhodanalkalilösung, je nachdem man Doppelsalze von grösserem oder geringerem Rhodanalkaligehalt darstellen will, und lässt über konzentrierter Schwefelsäure im luftverdünnten Raume längere Zeit stehen. Bei genügender Konzentration krystallisieren Eisendoppelrhodanide von verschiedenem Rhodanalkaligehalt aus.

Auf diese Weise gelang es, folgende Eisendoppelrhodanide zu erhalten:



Eine neutrale Eisenrhodanidlösung von bekanntem Eisengehalt wurde mit so viel Rhodankalium versetzt, dass auf 1 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ genau 9 K CNS kamen. Nach längerem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum schied sich eine dunkelrote Krystallmasse in Form einer harten Kruste ab. Nachdem von derselben die Mutterlauge möglichst vollständig abgegossen war, wurde das ausgeschiedene Salz aus Wasser umkrystallisiert, und es schieden sich hierbei nach abermaligem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure im Vacuum Prismen von rhombischem Habitus ab, die auf einem Thonteller von der Mutterlauge getrennt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden. Dass die Zusammensetzung dieser Krystalle dieselbe sei, wie die der ursprünglich bereiteten Mischung, war nach dem Umkrystallisieren des Salzes aus Wasser keineswegs vorauszusehen.

Eine abgewogene Menge des umkrystallisierten Rhodanides wurde im Wasser gelöst und der Gehalt an Eisen als Eisenoxyd ermittelt, während das im Filtrat enthaltene Rhodan

nach der Volhard'schen Methode titrimetrisch bestimmt ward. Das Kalium wurde in einer zweiten eingewogenen Substanzmenge, nach Entfernung des Eisens, als Kaliumsulfat zur Wägung gebracht. Eine dritte abgewogene Portion wurde mit Bleichromat verbrannt, um den Gehalt des Salzes an Krystallwasser direkt zu bestimmen.

		I.	II.	III.			Berechnete Prozente für $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9 \text{KCNS}$ $+ 4 \text{H}_2\text{O}$ $+ 4\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	
Abgew. Gramme Salz		0,73595	0,8215	0,4545	Gefundene Prozente			
Gefundene Gramme	Fe_2O_3	0,05205	0,0577	—	I.	II.		
	K_2SO_4	0,4856	—	—				
	Fe	0,03643	0,04033	—	4,95	4,91	4,77	4,73
	K	0,21769	—	—	29,58	—	29,87	29,64
	CNS	0,4326	0,4826	—	58,78	58,75	59,23	58,78
	H_2O	—	—	0,03045	6,7	—	6,13	6,84

Obwohl, wie ersichtlich, im ganzen die gefundenen Prozentzahlen besser mit den für die Formel $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9 \text{KCNS} + 4\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ berechneten Werten übereinstimmen, glaube ich doch, vier Moleküle Krystallwasser in dem Salze annehmen zu müssen, da bei der direkten Wasserbestimmung durch Verbrennung, zumal bei hygroskopischen Körpern, leicht etwas zu viel, nicht aber zu wenig Wasser gefunden werden kann.

Im trockenen Zustande bildet das Kaliumeisenrhodanid $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9 \text{KCNS} + 4 \text{H}_2\text{O}$ Prismen, welche in einer Länge von 5—10 mm erhalten wurden und dem trocknen reinen Kaliumpermanganat gleichen. Die glatten Krystallflächen besitzen einen grünlichen Reflex ähnlich dem Fuchsin. Das trockene Doppelrhodanid ist ziemlich beständig und lässt

sich aus einem Wägeröhrchen gut abwägen. Doch sind die Krystalle immerhin so hygroskopisch, dass ihre Form nicht genau gemessen werden kann; man beobachtet unter dem Mikroskop, wie die anfangs glatten, glänzenden Krystallflächen unter dem Einfluss der Luftfeuchtigkeit langsam uneben und matt werden.

Die Lösung dieses Doppelsalzes in reinem destilliertem Wasser ist beständig und lässt sich aufbewahren, ohne dass eine Trübung eintritt. Jedoch bewirkt der Zusatz von Leitungswasser, von Chlornatrium, Salmiak und anderen Salzen eine deutlich merkbare Abschwächung der dunkelkirschroten Färbung der reinen Lösung; auch tritt alsdann schon nach wenigen Stunden eine leichte Trübung auf. Auch der Zusatz von freier Salzsäure bewirkt unter Bildung von Ferri-chlorid eine teilweise Zersetzung des Doppelsalzes.

Bemerkenswert ist das Verhalten dieses Eisendoppelrhodanides gegen Aether. In ganz wasserfreiem Aether ist es unlöslich; enthält der Aether aber auch nur ganz geringe Mengen von Wasser, so wird das Salz zunächst gelöst, erleidet jedoch sehr schnell eine Zerlegung in seine Komponenten. Dabei scheidet sich das Rhodankalium in kleinen farblosen Krystallen aus, während Rhodaneisen im Aether gelöst bleibt. Deshalb gelang es nicht, einer Mischung von Ferrisalz mit überschüssigem Rhodankalium aus wässriger Lösung durch Ausschütteln mit Aether das Doppelsalz $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9 \text{K CNS}$ zu entziehen, und dieses ist auch der Grund zu der bisherigen Annahme gewesen, dass aus Ferrisalzen und Rhodankalium Eisenrhodanid entstehe, denn das in der That gebildete Doppelrhodanid wird, wie erwähnt, durch Aether zerlegt. Die im Aether nach dem Ausschütteln enthaltene rotgefärbte Substanz erwies sich als das bisher bekannte $\text{Fe}(\text{CNS})_3$:

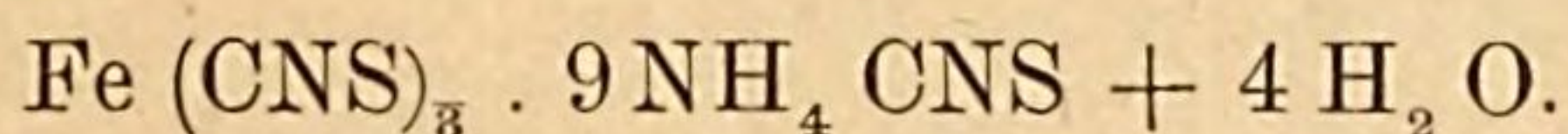
Gefunden:	Berechnet:
Fe 24,33%	24,35%
CNS 75,73%	75,65%.

$\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 3\text{KCNS}$. Eine neutrale Eisenrhodanidlösung von bekanntem Eisengehalt wurde mit so viel titrierter Rhodankaliumlösung versetzt, dass auf 1 Fe genau 3 KCNS kamen. Ueber Schwefelsäure im Vacuum schieden sich aus dieser Mischung kleine hexagonale Krystalle aus, die nach Entfernung aus der Mutterlauge auf einem Thonteller gesammelt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden. Dieselben sind wegen ihrer ausserordentlichen Neigung, Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen, nicht wägbare, doch wurde eine beliebige Menge der von der Mutterlauge befreiten Krystalle in Wasser gelöst und in dieser Lösung das Verhältnis von Eisen zum Kalium, beziehungsweise Rhodan bestimmt. Die Analyse ergab, dass Eisen zu Kalium sich verhielten wie 1 : 3,105, Eisen zu Rhodan wie 1 : 6,12; hiernach muss für dieses Doppelrhodanid die Formel $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 3\text{KCNS}$ angenommen werden; einen eventuellen Wassergehalt zu bestimmen, war wegen der Hygroskopizität dieses Salzes nicht möglich.

Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Eisendoppelrhodanid $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 3\text{KCNS}$ ist ungemein zerfliesslich, doch kann man bei schnellem Beobachten unter dem Mikroskop kurze Zeit die wohl ausgebildeten Prismen- und Pyramidenflächen der scheinbar hexagonalen Krystalle deutlich erkennen. Nicht nur in der Krystallform, sondern auch durch seine Farbe unterscheidet sich dieses Doppelrhodanid von dem oben beschriebenen; dieselbe ist beträchtlich heller und mehr orangerot, während die durch das Doppelrhodanid des Eisens mit 9 KCNS hindurchgelassenen Lichtstrahlen aus einem Gemisch von rot und violett bestehen. Auch fehlt

den Krystallen des Ferrirhodanides mit 3 KCNS jener grünliche Flächenschimmer, welcher der Verbindung $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9\text{KCNS} + 4\text{H}_2\text{O}$ eigentümlich ist.

Die wässrige Lösung des Rhodanides $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 3\text{KCNS}$ ist ebenfalls intensiv rot gefärbt und verhält sich in analytischer Beziehung wie jene des Doppelrhodanides mit neun Rhodankalium.



Eine neutrale Eisenrhodanidlösung von bekanntem Eisengehalt, welche mit so viel titrierter Rhodanammoniumlösung versetzt war, dass auf eine Molekel Rhodaneisen genau neun Molekel Ammonrhodanid kamen, schied über konzentrierter Schwefelsäure im Vacuum Krystalle eines einheitlichen Doppelsalzes ab, welche sowohl äusserlich, wie in ihrem analytischen Verhalten dem Rhodanid $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9\text{KCNS} + 4\text{H}_2\text{O}$ vollkommen gleichen; dieselben wurden in einer Länge von 10—15 mm erhalten. Sie wurden aus der Mutterlauge entfernt, einmal aus Wasser umkrystallisiert, auf einen Thonteller gesammelt und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Abgewogene Mengen dieses trockenen Doppelsalzes wurden analysiert, und zwar wurde der Gehalt an Eisen und Rhodan wie vorher bestimmt. Zur Feststellung des Ammoniakgehaltes wurden gewogene Salzmengen in Wasser gelöst, mit einem Ueberschuss von verdünnter Natronlauge versetzt, abdestilliert und das übergehende Ammoniak mit $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure titriert. Die Ermittlung des Krystallwassers endlich geschah durch Verbrennung abgewogener Substanzmengen mit Bleichromat.

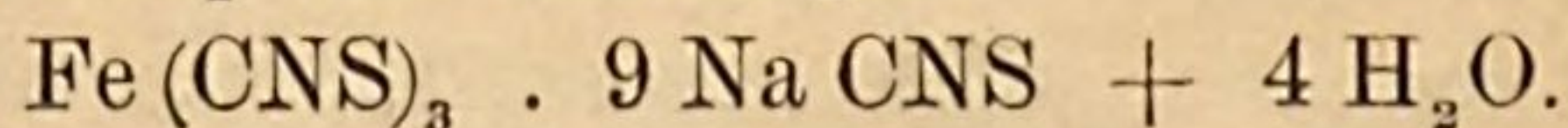
(Siehe Tabelle auf pag. 80.)

Es liegt demnach ein Ammoniumeisenrhodanid vor von der Formel $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9\text{NH}_4\text{CNS} + 4\text{H}_2\text{O}$. Dasselbe ist etwas hygroskopischer und unbeständiger als das ent-

	I.	II.	Gefundene Prozente		Für $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9 \text{NH}_4 \text{CNS}$ $+ 4 \text{H}_2\text{O}$ berechnete Prozente
			I.	II.	
Abgew. Gramme Salz	0,3769	0,8116			
Gef. Gramme $\text{Fe}_2 \text{O}_3$	0,03145	0,0654			
Gefund. Gramme Fe	0,02202	0,04578	5,84	5,64	5,68
Gefund. Gramme CNS	0,2660	0,5710	70,57	70,35	70,58
Abgew. Gramme Salz	0,3753	0,7975	—	—	—
Gefund. Gramme NH_4	0,0618	0,1301	16,47	16,31	16,44
Abgew. Gramme Salz	0,24325	0,21645	—	—	—
Gefund. Gramme H_2O	0,02015	0,01615	8,28	7,44	7,30

sprechende Kaliumdoppelrhodanid; auch beim Aufbewahren in gut verschlossenen Gefässen zersetzt es sich allmählich unter Ausscheidung von Eisenoxyd, behält aber äusserlich seine ursprüngliche Krystallform bei.

$\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 3 \text{NH}_4 \text{CNS}$. Das Salz wurde dargestellt durch Einengen einer Mischung von einem Teil Eisenrhodanid mit drei Teilen Rhodanammonium über Schwefelsäure im Vacuum. Die ausgeschiedenen kleinen Krystalle glichen dem analogen Kaliumsalze vollkommen, waren jedoch noch weit leichter zersetzlich und zerfliesslicher, so dass ihre Form unter dem Mikroskop nicht scharf beobachtet werden konnte. Als nicht wägbares Salz wurde die Analyse desselben in der Weise ausgeführt, dass eine unbestimmte Menge in 100 ccm Wasser gelöst und in je 30 ccm dieser Lösung das Eisen, Rhodan und Ammon nach den gleichen Methoden wie vorher bestimmt ward. Das Verhältnis von Ammonium zu Eisen zu Rhodan ergab die Werte 3,19 : 1 : 6,22; demnach ist diesem Doppelrhodanid die Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 3 \text{NH}_4 \text{CNS}$ beizulegen.

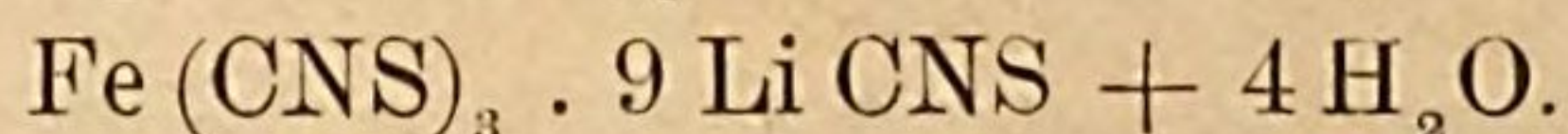


Das Natriumeisenrhodanid wurde wie das entsprechende Kaliumsalz erhalten. Nach dem Einengen der Mischung von neutralem Eisenrhodanid und Rhodannatrium über Schwefelsäure im Vacuum schied sich das Doppelrhodanid in wohlausgebildeten Krystallen aus der Mutterlauge ab. Während dieses Salz in wässriger Lösung den Lösungen des entsprechenden Kalium- und Ammoniumsalzes in seinem Verhalten durchaus entsprach, unterschied es sich von den letzteren in fester Form wesentlich. Das Natriumeisenrhodanid erwies sich als weit beständiger und weniger hygroskopisch als die analogen Kalium- und Ammoniumsalze; auch zeigte es eine andere Krystallform. Denn die ausgeschiedenen Krystalle besaßen keinen rhombischen Habitus, sondern bildeten hauptsächlich vollkommen ausgeprägte Rhomboëder von gut 5 mm Länge, teilweise auch wohlausgebildete hexagonale Prismen von gleicher Grösse.

Zur Analyse wurde das Natriumeisenrhodanid nochmals aus Wasser umkrystallisiert, von der Mutterlauge sorgfältig getrennt und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Dieses Salz, das beständigste von allen Doppelrhodaniden, lässt sich gut abwägen; die Analysen desselben wurden in analoger Weise wie jene des entsprechenden Kaliumsalzes ausgeführt und lieferten folgende Werte:

(Siehe Tabelle auf pag. 82.)

Das vorliegende Natriumeisenrhodanid besitzt also die Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9 \text{Na CNS} + 4 \text{H}_2\text{O}$.



Das Salz wurde, wie die übrigen, gewonnen durch Einengen einer Mischung von einem Teil Eisenrhodanid und neun Teilen Rhodanlithium über Schwefelsäure im Vacuum. Dabei schieden sich zunächst dicht über dem Rande der Flüssigkeit einzelne kleine Kryställchen aus, welche die Form von Rhomboëdern zu besitzen schienen. Das Volum der Mutterlauge wollte sich

		I.	II.			
Abgew. Gramme Salz		0,6655	2,0838	Gefundene Prozente		Für Fe (CNS) ₃ . 9 Na CNS + 4 H ₂ O berechnete Prozente
Gefundene Gramme	Fe ₂ O ₃	0,0499	0,16175			
	Na ₂ SO ₄ ¹⁾	0,4223	1,2730	I.	II.	
	Fe	0,03496	0,113225	5,24	5,45	5,43
	Na	0,1368	0,4124	20,6	19,8	20,0
	CNS ¹⁾	0,4515	1,4068	67,85	67,55	67,5
	H ₂ O ²⁾	0,04224	0,151375	6,31	7,2	7,07

nun tagelang nicht verringern; bei längerem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure aber schieden sich plötzlich in grosser Menge Krystalle aus, welche die Form des Kaliumsalzes Fe (CNS)₃ . 9 KCNS + 4 H₂O zeigten. Dieselben wurden schnell auf einem Thonteller gesammelt und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Während ihre Lösung sich wie die der anderen analogen Alkalisalze verhielt, zeichnete sich das feste Lithiumsalz durch eine noch weit grössere Zerfliesslichkeit aus. Trotzdem gelang es, die Lithiumverbindung zur Analyse abzuwägen, indem das bei einer vorläufigen Wägung etwas feucht gewordene Salz wieder über Phosphorpentoxyd getrocknet und dann schnell und genau abgewogen wurde. Auch dieses Doppelrhodanid war einmal aus Wasser umkrystallisiert und zeigte folgende Zusammensetzung :

¹⁾ Aus der Hälfte des vom gefällten Eisenhydroxyd getrennten Filtrates ermittelt und verdoppelt.

²⁾ Aus der Differenz gefunden.

		I.	II.			Für Fe (CNS) ₃ . 9 Li CNS + 4 H ₂ O berechnete Prozente
Abgew. Gramme Salz		0,7277	4,6491	Gefundene Prozente		
Gefundene Gramme	Fe ₂ O ₃	0,0645	0,4167			
	Li ₂ SO ₄ ¹⁾	0,4009	2,5680	I.	II.	
	Fe	0,04515	0,2917	6,20	6,27	
	Li	0,05102	0,32683	7,01	7,03	
	CNS ¹⁾	0,55975	3,63636	77,0	78,2	
	H ₂ O ²	0,07168	0,39421	9,79	8,5	

Dem ausgeschiedenen Lithiumeisenrhodanid kommt demnach die Formel zu $\text{Fe (CNS)}_3 \cdot 9 \text{ Li CNS} + 4 \text{ H}_2\text{O}$.

Im obigen ist gezeigt, dass Eisendoppelrhodanide von der Form $\overset{\text{I}}{\text{R}}_9 \text{ Fe (CNS)}_{12} + 4 \text{ H}_2\text{O}$, sowie von der Zusammensetzung $\overset{\text{I}}{\text{R}}_3 \text{ Fe (CNS)}_6$ in der That existenzfähig sind. Um das Beispiel der Kaliumsalze nochmals zu betrachten, ist die Aehnlichkeit der Formel des Rhodandoppelsalzes $\text{Fe (CNS)}_3 \cdot 3 \text{ KCNS}$, besonders wenn dieselbe $\text{K}_3 \text{ Fe (CNS)}_6$ geschrieben wird, mit der des roten Blutlaugensalzes auffallend. Es liegt bis jetzt jedoch kein Grund vor, in dem Rhodanide ein Salz der Säure $\text{H}_3 \text{ Fe (CNS)}_6$ anzunehmen, denn das Doppelrhodanid zerfällt leicht in seine Komponenten, und es gelang nicht, die freie Säure $\text{H}_3 \text{ Fe (CNS)}_6$ zu erhalten.

Versetzt man eine Eisenrhodanidlösung mit mehr als neun Teilen Rhodankalium auf einen Teil Eisen, so krystallisiert im Vacuum über konzentrierter Schwefelsäure zu-

¹⁾ Aus der Hälfte des vom gefällten Eisenhydroxyd getrennten Filtrates ermittelt und verdoppelt.

²⁾ Aus der Differenz berechnet.

nächst das zuerst beschriebene Doppelrhodanid mit neun Rhodankalium aus, während sich später der Ueberschuss von Schwefelcyankalium in dünnen farblosen Blättchen am Boden der Schale absetzt.

Aus dem Erwähnten ergibt sich also, dass beim Versetzen von Ferrisalzen mit überschüssigem Rhodankalium stets das Doppelsalz mit neun Molekülen Kaliumrhodanid gebildet wird. Versetzt man einen Ueberschuss von Ferrisalz mit nur wenig Rhodankalium, so ist es vielleicht möglich, dass freies Ferrirhodanid in der Lösung enthalten ist; wahrscheinlich ist dieses jedoch nicht, da die Doppelverbindungen des Rhodaneisens mit Alkalirhodaniden beständiger sind, als dieses selbst. Hätte sich Ferrirhodanid dennoch gebildet, und es wird weiter Rhodankalium im Ueberschuss zu der Lösung gefügt, so entsteht jedenfalls das Doppelrhodanid mit neun Molekeln Rhodankalium. Dass das freie Ferrirhodanid neben Schwefelcyankalium nicht zu bestehen vermag, ist besonders deutlich durch folgenden Versuch zu veranschaulichen.

Verdünnt man eine Lösung von Eisenrhodanid, die bei der Leichtigkeit der Darstellung von Rhodanwasserstoffsäure unschwer zu gewinnen ist, in einem Becherglase mit destilliertem Wasser so weit, dass nur noch eine schwach hellgelbe Färbung der Flüssigkeit sichtbar ist, und setzt dann einige Tropfen einer konzentrierten Rhodanalkalilösung hinzu, so tritt sofort die dunkelkirschrote Färbung des Doppelrhodanides von der Formel $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9 \overset{\text{I}}{\text{R}}\text{CNS} + 4 \text{H}_2\text{O}$ auf.

Moraht, Hermann

Untersuchungen über das Beryllium Inaug.-Diss

München 1890

Lith. 178 r#Beibd.4

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11647621-4